



**Universidade de
Aveiro
2012**

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Daniela Sofia Amaro
Lopes**

**Mecanismos de remoção de AOX de efluentes
da indústria de pasta kraft**



**Universidade de
Aveiro
2012**

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Daniela Sofia Amaro
Lopes**

**Mecanismos de remoção de AOX de efluentes
da indústria de pasta kraft**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em 2º Ciclo de Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

o júri

Prof. Dr. Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja

Professor associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Presidente)

Prof. Dra. Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

Professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

Engenheiro José Luís Sampaio Castro Amaral

Especialista, RAIZ- Instituto de investigação da Floresta e Papel
(Co-orientador)

Prof. Dr. Cheng Chia-Yau

Professor auxiliar convidado do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
(Arguente principal)

agradecimentos

Agradeço à minha Orientadora Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, pela orientação científica e pelo apoio e incentivo dados ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço ao RAIZ- Instituto de Investigação da Floresta e Papel especialmente ao Engenheiro José Luís Amaral e ao Engenheiro Luís Machado por toda a orientação e auxílio durante o tempo de estágio.

Agradeço a disponibilidade, paciência e boa disposição que a Ana Margarida Reis mostrou desde o início do meu percurso no RAIZ.

Agradeço a todos os técnicos e bolseiros do RAIZ a simpatia e disponibilidade que sempre demonstraram.

Agradeço ao Micael Nascimento o facto de estar presente na minha vida. Sem o seu apoio tudo seria mais difícil, para além da paciência e das palavras de incentivo agradeço o amor.

Agradeço à Ana Cláudia Pedrosa, mais que tudo a amizade que criamos e que nos ajudou nos momentos mais difíceis, mas não menos importante, ter contribuído através dos seus apontamentos para que sempre estivéssemos lado a lado nesta jornada académica que agora terminamos.

Agradeço às amigas de sempre aquelas que estando ou não presentes no momento, estarão presentes para toda a vida. Obrigada Maria João Teixeira, Diana Salzedas, Vânia Pojo e Diana Cabeleira.

Agradeço ao André Lopes à Andreia Pereira à Sara Pereira e à Marta Pereira, o companheirismo, a amizade e os momentos partilhados em Vila Real e em Aveiro.

Agradeço a todos os que sempre me apoiaram e tiveram uma palavra de incentivo e carinho.

Por último, um agradecimento mais especial à minha família por todo o esforço feito para que me tornasse a pessoa que sou hoje.

Palavras-chave

Remoção de AOX; adsorção; biodegradação; pasta kraft.

resumo

A indústria de pasta e do papel, no seu processo produtivo utiliza grande quantidade de água, que após diferentes usos, torna-se água residual. O efluente gerado torna-se uma fonte de poluição das águas e representa sérios problemas nomeadamente pela presença dos compostos orgânicos halogenados absorvíveis (AOX). Estes compostos são formados como resultado da reação entre a lenhina residual das fibras da madeira e os compostos de cloro usados no branqueamento da pasta. Os compostos AOX encontrados podem ser divididos em duas categorias: de elevado (>1000Da) e de baixo peso molecular(<1000Da). Os compostos de baixo peso molecular são os que mais contribuem para os efeitos mutagénicos e para a bioacumulação, uma vez que são hidrofóbicos e têm uma excelente capacidade de penetrar as membranas celulares. É imperativo que estes compostos sejam removidos ou degradados antes de serem lançados no ambiente, em virtude dos efeitos tóxicos que provocam. Existem vários mecanismos para a degradação dos AOX. Os mecanismos testados neste trabalho foram a Adsorção e a Biodegradação. Sendo alvo deste estudo as fábricas da Portucel - Cacia e Soporcel - Figueira da Foz como principal objetivo deste trabalho pretendeu-se identificar as causas para as diferenças identificadas entre as duas unidades nomeadamente estudando os mecanismos de remoção de AOX, adsorção e biodegradação, e o efeito das características de efluente e das lamas biológicas das duas unidades fabris. Relativamente à composição dos efluentes e das biomassas, as diferenças entre as fábricas são notórias. A Portucel apresenta efluentes e biomassas com níveis de AOX em média mais baixos que na Soporcel. As biomassas de ambas as fábricas apresentam características bastante distintas ao nível dos SSV. A fábrica da Portucel apresenta valores que rondam os 50% de SSV, valor muito baixo para biomassa oriunda de um sistema de lamas ativadas. Apresenta também níveis bastante elevados de carbonatos (40%). Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção permitem concluir que a capacidade de adsorção das lamas da Soporcel é superior (14%) à capacidade de adsorção das lamas da Portucel (11%) relativamente a cada efluente. A adição de Cal às lamas da Soporcel não altera o mecanismo de adsorção, verificando-se na percentagem de AOX adsorvida às lamas uma diferença apenas de um ponto percentual (14%-13%). Com a análise dos balanços mássicos de AOX verifica-se que quando é usado efluente da Portucel as remoções por biodegradação são de 26% independentemente do tipo de biomassa. As remoções por biodegradação utilizando o efluente da Soporcel são mais elevadas sendo de 36% quando são utilizadas lamas da mesma fabrica e de 32% quando usadas lamas da Portucel. Com a adição de amido ao efluente da Portucel os resultados demonstraram um aumento da remoção de AOX para níveis idênticos aos verificados com efluente da Soporcel (32%). Assim, os resultados obtidos indicam que as diferenças de remoção de AOX verificadas entre as fábricas da Portucel e da Soporcel se devem fundamentalmente à presença de substrato de fácil biodegradação na fábrica da Soporcel.

keywords Removal of AOX; adsorption, biodegradation; kraft pulp.

abstract

The paper and pulp industry, in their production process uses large amount of water, which becomes waste water after different uses. The produced effluent represents a pollution source for water bodies and may constitute a serious problem, because they include the presence of absorbable organic halides (AOX). These compounds are formed as between residual lignin from wood fibers and chlorine compounds used in pulp bleaching. The AOX compounds found could be divided into two categories: high (>1000 Da) and low (<1000 Da) molecular weight. The compounds of low molecular weight, are hydrophobic and have an excellent ability to penetrate cell membranes, thus contributing to mutagenic effects and bioaccumulation. These compounds must be removed or degraded before discharging in to water bodies because of the toxic effects they cause. There are several mechanisms for AOX degradation. In this study it was tested adsorption and biodegradation mechanisms. The study targets were the factories Portucel-Cacia and Soporcel- Figueira da Foz. The main objective of this study was to identify the causes of the different behavior in these two factories, namely the AOX removing mechanisms, such as adsorption and biodegradation, and the effects of the type of effluent and biological sludge which are typical to each unit. Regarding effluent and biomass composition, the differences are very pronounced. Portucel presents lower levels of AOX in biomass and in effluent than Soporcel. The biomass of both factories has quite distinct characteristics at SSV level. Portucel has values that round 50% of SSV, a very low value for biomass from a activated sludge system. It also shows very high levels of carbonates (40%). The results obtained in adsorption assays showed that the adsorption capacity of Soporcel sludge is higher (14%) relatively to the adsorption capacity of Portucel sludge (11%) for each effluent. Lime addition to Soporcel sludge doesn't change the absorption mechanisms, being the percentage of AOX adsorbed to sludge different in one percentage point only (14% -13%). With the analysis of the mass balances of AOX it is possible to verify that, when is used Portucel effluent the removal by biodegradation is 26% regardless the type of biomass. Removals by biodegradation using the Soporcel effluent are higher, corresponding to 36% when the same factory sludge is used, and 32% when Portucel sludge is used. With the addition of starch to Portucel effluent the results demonstrated an increase in the removal of AOX to levels similar to those encountered with the effluent of Soporcel (32%). Thus, the results indicate that the differences found between AOX removal by Portucel and Soporcel can be explained by the presence of easy biodegradation substrate factory Soporcel.

Índice Geral

Lista de Símbolos e Acrónimos.....	I
Índice de Figuras	II
Índice de Tabelas	III
1- Introdução	1
1.1- Indústria da Pasta e do Papel em Portugal	1
1.2 - Produção de Pasta e Papel.....	3
1.3 - O Efluente	4
2 - Mecanismos de remoção de AOX	9
2.1 - Mecanismos físicos, químicos e eletroquímicos	9
2.2 - Mecanismos biológicos	13
2.2.1- Aeróbios	13
2.2.2 - Anaeróbios	15
3 – Objetivo do trabalho.....	17
4 – Metodologia de trabalho.....	19
4.1- Planeamento experimental.....	19
4.1.1 - Caracterização dos efluentes e biomassas.....	19
4.1.2 - Ensaio de Adsorção	22
4.1.3 - Ensaio de Biodegradação	25
4.2. – Métodos analíticos.....	28
4.2.1 - Sólidos suspensos totais (SST) e Sólidos suspensos voláteis (SSV).....	28
4.2.2- Carbonatos	28
4.2.3 – pH	29
4.2.4 - Carência Química de Oxigénio (CQO)	29
4.2.5- Análise de AOX	30
4.2.6 – Cálculos das percentagens de Adsorção e Biodegradação de compostos de AOX.....	30
5 – Apresentação e Discussão de Resultados	33
5.1- Caracterização dos Efluentes fabris e das Lamas biológicas	33

5.1.1- Caracterização dos Efluentes fabris.....	33
5.1.2 - Caracterização das lamas biológicas.....	35
5.2- Estudo da adsorção de AOX em biomassa.....	39
5.2.1- Efeito do tempo de duração do ensaio de adsorção	40
5.2.2- Efeito do tipo de efluente	43
5.2.3- Efeito do tipo de biomassa.....	44
5.2.4- Efeito da adição de Cal.....	45
5.3- Estudo da biodegradação de efluentes da indústria da pasta kraft.....	47
5.3.1- Efeito do tempo de duração do ensaio de biodegradação	48
5.3.2- Remoção de CQO e AOX no líquido.....	50
5.3.3- Balanço mássico de AOX	52
5.3.4- Efeito da adição de amido	54
5.3.5- Influência do peso molecular do AOX na remoção por biodegradação	56
6 – Conclusão.....	59
7 - Bibliografia.....	60

Lista de Símbolos e Acrônimos

AOX – Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis

CQO – Carência Química de Oxigênio

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

EETS – Efluente à Entrada do Tratamento Secundário

ESTS – Efluente à Saída do Tratamento Secundário

Índice de Figuras

Figura 1 – Localização das unidades industriais do setor da pasta e papel	2
Figura 2 - Poluentes de cada fase do processo de produção de pasta. Adaptado de Bahar et all, (2011).....	5
Figura 3- Conjunto Macrosep®.....	20
Figura 4 - Constituintes do conjunto Macrosep®.....	20
Figura 5- Esquema simplificado da estrutura laboratorial.....	22
Figura 6- Esquema simplificado da montagem laboratorial para ensaios de biodegradação	25
Figura 7- Pré-lavagem das lamas biológicas	37
Figura 8- Evolução das concentrações de AOX ao longo do tempo de ensaio.	40
Figura 9- Percentagens de AOX em cada mecanismo de remoção	41
Figura 10- Percentagem de AOX adsorvido à biomassa ao fim de 24h e 120h de ensaio	42
Figura 11- Percentagens de adsorção na biomassa usando os efluentes da Portucel e da Soporcel	43
Figura 12- -Quantidades e percentagens de AOX adsorvido à biomassa da Soporcel, Portucel e SIMRIA	44
Figura 13- Evolução da concentração de AOX no líquido	45
Figura 14- Percentagens de AOX adsorvido na biomassa da Soporcel e Soporcel+Cal ..	46
Figura 15-Evolução da concentração de CQO ao longo do tempo.....	48
Figura 16- Evolução do AOX no líquido ao longo do tempo.	49
Figura 17- Valores médios das percentagens de remoção de CQO e AOX para os ensaios realizados com tempo de duração de 3dias.....	50
Figura 18- Balanço mássico feito a um reator PP	52
Figura 19- Percentagens médias de AOX biodegradado e adsorvido para todos os ensaios PP, PS, SS e SP realizados com a duração de 3dias.....	53
Figura 20- Percentagens de AOX biodegradado e adsorvido para os reatores AP, PP e SP.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Normas de descarga das águas residuais do subsector de pasta branqueada kraft (adaptado da Portaria nº 505/92 de 19 de Junho).....	7
Tabela 2 - Matriz experimental dos ensaios de Adsorção	23
Tabela 3 - Matriz experimental dos ensaios de Biodegradação	27
Tabela 4- Caracterização dos Efluentes à Entrada do tratamento secundário.	33
Tabela 5- Valores monitorizados nas ETAR's das fábricas.....	34
Tabela 6- Resultados da caracterização de AOX.....	34
Tabela 7- Caracterização das lamas biológicas	36
Tabela 8- Percentagem de AOX adsorvido.....	43
Tabela 9- Nomenclatura dos reatores.....	47
Tabela 10 – Percentagens de remoção de AOX de alto e baixo peso molecular nas ETAR's e nos ensaios.....	56

1- Introdução

Desde que surgiu até à atualidade, o processo de fabrico do papel sofreu inúmeras alterações. Vários povos, em diferentes regiões do mundo e com métodos e matérias-primas diferentes, foram criando os percursos do papel, sendo o papiro (séculos XXV e XX A.C) o mais conhecido. O progresso técnico continuou na Europa, e após 1860, com a introdução da eletricidade na indústria, foi possível aperfeiçoar as máquinas e produzir pastas mecânicas e químicas de celulose e diferentes tipos de papel e cartão (Celpa,2011).

1.1- Indústria da Pasta e do Papel em Portugal

Em Portugal, a produção de papel teve início em finais do Séc. XIV, no entanto, as primeiras fábricas só apareceram no início do Séc. XVIII. Atualmente, 100% das indústrias da produção nacional de pastas para papel e cerca de 90% das indústrias produtoras de papel e cartão encontram-se associadas à CELPA - Associação da Indústria Papeleira. A CELPA é uma associação sem fins lucrativos que tem como finalidade assegurar junto de entidades e organismos, nacionais e internacionais, públicos e privados, a representação dos interesses coletivos da atividade industrial da pasta, papel e cartão e suas atividades afins.

Tem associadas nove unidades industriais: Portucel Viana, S.A.; Portucel, S.A.; Celbi, S.A.; Soporcel, S.A.; Celtejo, S.A.; Renova, S.A.; Caima, Indústria de Celulose, S.A.; Nisa, S.A. e Portucel Setúbal, S.A. (CELPA, 2009).

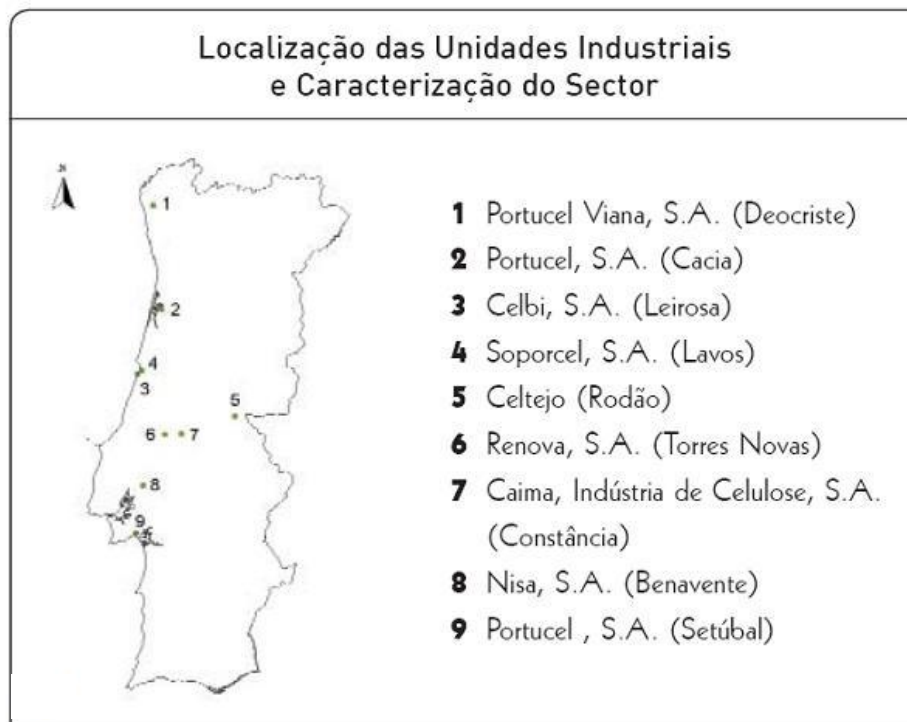


Figura 1 – Localização das unidades industriais do setor da pasta e papel

O sector português da pasta e do papel detém um peso significativo na economia do país. O volume de emprego e os rendimentos gerados por ambas as indústrias são alguns dos indicadores que evidenciam a sua importância económica e social. É o 4º ramo exportador líquido na economia nacional, depois da indústria dos têxteis, indústria do couro e indústria das madeiras. Em 2009 a produção europeia de pastas para papel desceu 13,5%, sendo Portugal o 4º maior produtor europeu de pasta – com 7,1% do total – e o 3º maior produtor de pastas químicas – com 8,9% de produção. Relativamente à produção de papel, também a Europa viu a sua produção baixar 10,4%, sendo Portugal o 11º maior produtor europeu de papel e cartão – com 1,8% do total - e o 2º maior produtor de papel fino não revestido (UWF) – com 11,6% da produção total (Melo e Gouveia, 2001).

Neste contexto, em 2009 as empresas portuguesas produtoras de pasta e de papel conseguiram registar um aumento da produção de pastas virgens de 7,9%. Este aumento foi principalmente canalizado para a exportação, tendo existido um aumento de 23% na venda de pasta para o exterior, e uma diminuição de 40% na venda para o mercado interno. É importante realçar que o aumento das exportações se ficou a dever ao crescimento dos mercados de outras zonas do mundo fora da Europa. Estas ações são indicadoras da capacidade de reação empreendedora do sector da pasta e do papel

em Portugal, tendo consciência de que, apesar das quebras dos mercados europeus, novos mercados externos estão em ascensão sendo necessário ter uma presença significativa junto dessas novas economias (CELPA, 2009).

1.2 - Produção de Pasta e Papel

No que se refere ao processo produtivo, as empresas do sector em Portugal dominam as tecnologias de fabrico, embora dependam do exterior relativamente aos bens de equipamento, quer ao nível da pasta quer ao nível do papel, importando-os da Suécia, da Finlândia e dos E.U.A. (Melo e Gouveia, 2001).

Existem quatro processos de produção de pasta (Pokhrel e Viraraghavan, 2004):

Mecânico – com elevados rendimentos de transformação (90-95%), mas gerando uma pasta de baixa qualidade, com poucas fibras e altamente corada.

Químico – as aparas de madeira são submetidas ao cozimento com químicos específicos, a temperaturas e pressões elevadas, de modo a transformar a madeira numa massa fibrosa. Estes processos apresentam baixos rendimentos de transformação (40-50%), mas a qualidade da pasta é muito superior. A produção de pasta por processos químicos pode ser feita de dois modos:

- meio alcalino, processo **Kraft**, em que as aparas de madeira são cozidas numa solução de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio;
- meio ácido, **processo ao sulfito**, onde as aparas de madeira são cozidas numa mistura de ácido sulfuroso e iões bisulfureto, de modo a dissolver a lenhina.

Portugal foi o primeiro país a produzir pastas químicas de eucalipto: ao sulfito em 1923; e Kraft em 1957.

Químico-mecânico – as aparas de madeira são primeiro tratadas quimicamente e depois sujeitas a um tratamento mecânico drástico para separar as fibras. O rendimento de transformação deste processo ronda os 85-90% e a qualidade da pasta obtida é relativamente melhor do que a obtida pelo processo mecânico.

Termo-mecânico – as aparas de madeira são sujeitas a vapor sob pressão durante um período de tempo curto, antes e durante a refinação. Este processo é posteriormente

modificado usando químicos durante a fase da vaporização, passando a denominar-se de Químico-termomecânico.

São usados dois grandes tipos de madeiras na produção de pasta: resinosas (como o Pinheiro), que possui fibras longas; e folhosas (como o eucalipto), que possui fibras curtas. Do ponto de vista da resistência, a madeira branda é, em princípio, a preferida, justamente por ter fibras longas, que tornam a pasta mais resistente. Contudo, o tipo de madeira a utilizar vai depender do processo usado para produzir a pasta, já que uns processos são mais adequados a madeiras brandas e outros a madeiras duras.

As cascas das árvores não são utilizadas no processo de produção de pasta, porque não têm fibras e o seu branqueamento é difícil. Por isso, são retiradas logo à entrada das unidades de fabrico de pasta, geralmente por jatos de água, sendo depois comprimidas para se lhes retirar a água e utilizadas como combustível.

O fabrico de pasta autonomizou-se gradualmente pois, além da aplicação no fabrico de papel, a pasta é utilizada noutras indústrias, como a do fabrico de seda artificial, ésteres e éteres de celulose e ainda nitrato de celulose (indústrias de plásticos e de explosivos).

O princípio do fabrico do papel é relativamente simples. Parte-se de uma suspensão diluída de pasta, a qual, depois de receber os aditivos adequados, é lançada sobre uma tela sem fim transportadora, tela que drena e retira a água em excesso, formando-se a folha de papel. No fundo, forma-se uma polpa em que, mediante os aditivos adequados, as fibras de celulose se voltam a unir. A folha, húmida, é seca por pressão e sistemas de evaporação forçada. A rigidez, o aspeto e a densidade do papel final, dependem das fibras de partida, das características da máquina de fabricar o papel e do tratamento final (revestimento, impregnação, etc) (Pessoa, 2007).

1.3 - O Efluente

A indústria papeleira no seu processo produtivo utiliza grande quantidade de água, que após diferentes usos, torna-se água residual. O efluente gerado torna-se uma fonte de poluição das águas e representa sérios problemas ambientais.

As fontes de poluição mais significativas do processo de produção de pasta são: as fases de preparação da madeira, da produção de pasta, da lavagem da pasta, da crivagem e do branqueamento. Os poluentes e a fase que os origina encontram-se representados na Figura 2.

A produção de pasta gera efluentes altamente carregados, especialmente quando se trata de processos químicos. Estes efluentes contêm restos e materiais solúveis da madeira. Grande parte das substâncias tóxicas é gerada durante a fase de branqueamento da pasta, uma vez que é nesta que é utilizado o dióxido de cloro para branquear a pasta.

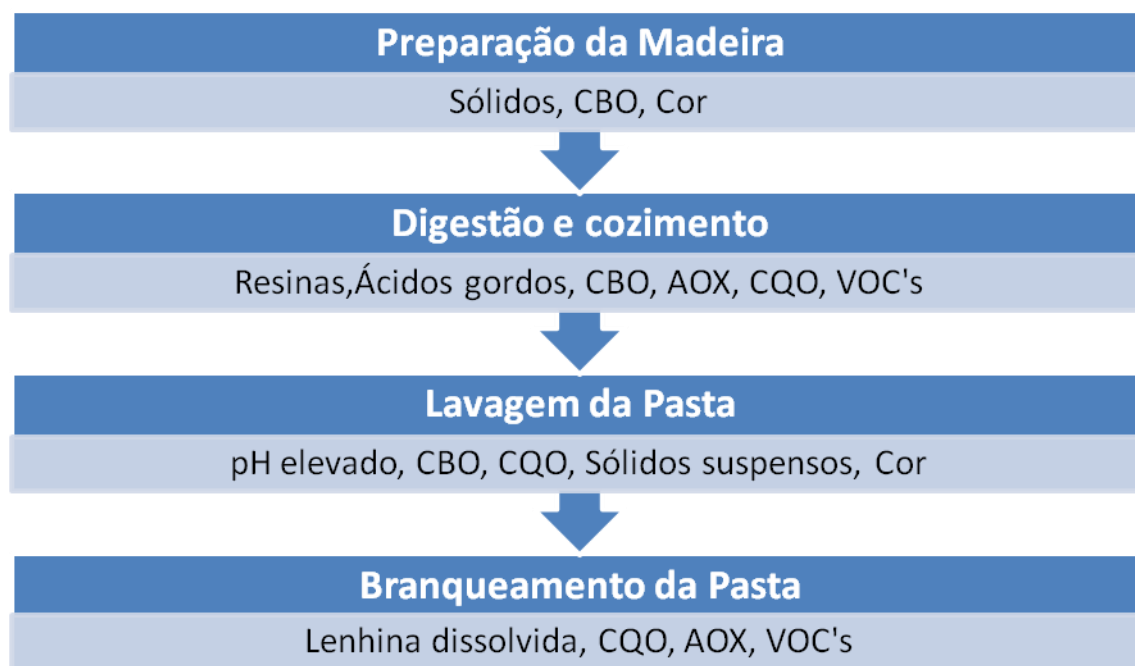


Figura 2 - Poluentes de cada fase do processo de produção de pasta. Adaptado de Bahar et al., (2011)

- **Os compostos orgânicos halogenados absorvíveis (AOX)**

A fase do branqueamento da celulose tornou-se um problema de grande preocupação durante os anos 80 principalmente por causa do crescente alarme sobre compostos orgânicos clorados, no caso do efluente gerado no branqueamento, os compostos orgânicos halogenados absorvíveis - AOX.

Estes compostos são formados como resultado da reação entre a lenhina residual das fibras da madeira e os compostos de cloro usados no branqueamento. Destes compostos, foram identificados cerca de 500 resultantes do branqueamento, dentre os quais o clorofórmio, ácidos resinosos, hidrocarbonetos clorados, fenóis, catecóis, furanos, dioxinas, cloratos, vanilinas, guaiacóis, seringóis, etc. A quantidade destes compostos é diretamente proporcional à quantidade de cloro usada (Savant, 2006).

Os compostos AOX encontrados podem ser divididos em duas categorias: de elevado (> 1000Da) e de baixo peso molecular. Os compostos de baixo peso molecular são o maior contributo para os efeitos mutanogénicos e para a bioacumulação, uma vez que são hidrofóbicos e têm uma excelente capacidade de penetrar as membranas celulares. Estes são conhecidos por se acumularem na cadeia alimentar, em especial na matéria gorda dos animais que ocupam níveis tróficos elevados (Bullock, 1996).

Os efeitos tóxicos dos AOX vão desde efeitos cancerígenos, mutagénicos a problemas causados por exposição crónica (lesões no fígado, nos pulmões e nos rins, redução de peso, fadiga, perda de apetite, efeitos no sistema nervoso central) e por exposição aguda (desordens do sistema imunitário e do sistema reprodutor, desenvolvimento fetal anormal). Nos animais, e mais concretamente nos peixes, os efeitos tóxicos verificados foram os seguintes: atrasos no atingir da maturidade sexual, gónadas mais pequenas, alterações ao nível da reprodução, diminuição das características sexuais secundárias e danos no fígado (Thompson *et al.*, 2001).

Devido à severidade dos efeitos tóxicos dos compostos de AOX muitos países impuseram limites de descarga para os efluentes com AOX provenientes das fábricas de pasta e de papel. Assim este setor está abrangido por legislação comunitária e nacional em matéria de licenciamento industrial, sendo obrigatório possuir Licença Ambiental (LA) para poder laborar. Na base da emissão da LA estão documentos de referência denominados por BREF. Atualmente este documento encontra-se em fase de revisão, pelo que é expectável que sejam estabelecidos valores mais restritos para a emissão de alguns parâmetros ambientais, nomeadamente o AOX.

No que respeita ao BREF o documento que atualmente está em vigor data de 2006, para as fábricas de pasta de papel kraft branqueada e não branqueada, os níveis de emissões de AOX para a água, e estabelece o limite de 0,25 kgAOX/TSA – Tonelada seca ao ar (BREF, 2006).

De igual modo importante mas ao nível da comercialização do produto, é o Rótulo Ecológico. É uma metodologia voluntária de certificação e rotulagem de desempenho ambiental de produtos ou serviços que vem sendo praticada ao redor do mundo. É assim, um importante mecanismo de implementação de políticas ambientais, dirigido aos consumidores, auxiliando-os na escolha de produtos menos agressivos ao meio ambiente e, um instrumento de marketing para as organizações que investem nesta área e querem oferecer produtos diferenciados no mercado. Este documento também impõe o teto de 0,17kgAOX/TSA emitido (CEE, 2012).

No que respeita à legislação portuguesa, estão previstos valores máximos de carga de Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Compostos Organoclorados para os vários subsectores da indústria papeleira. A Portaria nº 505/92 de 19 de Junho, que está atualmente em vigor, indica as cargas máximas, por tonelada de produto produzido (Tabela 1), dos compostos já referidos que podem estar presentes nas águas residuais a serem descarregadas nos cursos de água.

Tabela 1 - Normas de descarga das águas residuais do subsector de pasta branqueada kraft (adaptado da Portaria nº 505/92 de 19 de Junho).

Parâmetro	Limite máximo (Kg/t)
CQO	3
CBO	6
SST	50
Compostos Organoclorados	1,5

2 - Mecanismos de remoção de AOX

São vários os métodos que têm sido desenvolvidos para a degradação/remoção de AOX dos efluentes provenientes de fábricas de pasta e papel. Estes métodos podem ser classificados como físicos, químicos, eletroquímicos e biológicos. De seguida é feita uma descrição bem como a eficiência de remoção de alguns desses métodos. Esta descrição é mais pormenorizada na remoção por Adsorção e por Biodegradação uma vez que é nestes métodos que se baseia o presente trabalho.

2.1 - Mecanismos físicos, químicos e eletroquímicos

- **Adsorção**

Adsorção é a acumulação de uma substância numa interface. A substância a adsorver tem o nome de adsorvato e o meio que a adsorve é o adsorvente. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α - solução β . Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do adsorvato, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura. O comportamento da adsorção pode ser caracterizado pelas isotérmicas de adsorção (Porpino, 2009).

As isotérmicas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o adsorvato; dá uma estimativa da quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para o tratamento do efluente.

No tratamento de efluentes as isotérmicas mais utilizadas são:

Isotérmica de Freundlich

$$Q = KC^{1/n}$$

Onde:

Q = Carga de adsorvato na fase sólida (mg/g adsorvente)

C = Concentração de adsorvato na fase líquida (mg/l)

K = coeficiente empírico

1/n = coeficiente empírico

Isotérmica de Langmuir

$$Q = \frac{AC}{B + C}$$

Onde A (mg adsorvato/g adsorvente) e B (mg adsorvente/L) são constantes; Q e C tem as mesmas unidades e definições que na isotérmica anterior.

O comportamento típico da isotérmica de Langmuir está associado a sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvão ativado), em que o valor limite de adsorção corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida.

Na isotérmica de Freundlich, a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos, podendo atingir um valor máximo finito, correspondente ao preenchimento dos capilares com adsorvato no estado líquido (Ribeiro *et al*, 2006).

A acumulação de produtos químicos pela biomassa microbiana é também chamada de Biossorção. A Biossorção é um método “espontâneo” de remoção de AOX em estações de tratamento que inclui o tratamento biológico. A biomassa funciona como adsorvente de AOX até atingir a saturação. Yan e Alen, (1994) estudaram alguns dos fatores que afetam a biossorção: o tipo de biomassa microbiana, concentração de biomassa (adsorvente), a viabilidade celular, tempo de contato, temperatura e concentração de adsorvato. Concluíram que a isotérmica que melhor caracteriza a biossorção é a isotérmica de Langmuir apontando para uma carga máxima de saturação da biomassa de 7,5mg Cl/mg SSV. A adsorção de compostos de AOX de alto e baixo peso molecular é semelhante utilizando a mesma concentração de biomassa.

No tratamento de efluentes o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados ao nível da remoção da cor mas também na remoção de AOX.

Diversos autores reportam casos de sucesso na adsorção de compostos halogenados utilizando carvão ativado. Shawwa et al. (2001) conseguiram remover 90% dos AOX através da adsorção com carvão ativado. O uso de cinza como meio adsorvente é conhecido por remover orgânicos clorados e cor eficientemente (Nancy et al., 1996). Narbaitz et al. (1997) relataram que o processo PACT(tratamento biológico auxiliado com carvão ativado em pó) era bastante eficaz na remoção de AOX em efluente kraft satisfazendo o regulamento Ontario 2000 (AOX: 0,8 Cl kg / TSA de produção). Radhika, (2006) conseguiu remoções na ordem dos 98% utilizando carvão ativado preparado a partir de cascas de coco em efluente do branqueamento da pasta.

- **Outros métodos**

Torrades et al. (2001), descreveram um tratamento fotocatalítico, que conseguia remover, num período de 20 horas, a totalidade da cor e grande parte do CQO, dos AOX e do TOC de um efluente com carga orgânica elevada proveniente da fase do branqueamento. A degradação de compostos mono e polifenólicos presentes no efluente do branqueamento foi comparada usando três sistemas foto-catalíticos: com $O_2/ZnO/UV$, com $O_2/TiO_2/UV$ e com O_3/UV . Aqueles que melhor oxidam o efluente num período de tempo mais curto são o $O_2/ZnO/UV$ e o $O_2/TiO_2/UV$ (Zamora et al., 1998).

Moiseev et al. (2004) também demonstraram que o recurso à foto-oxidação catalítica como um pré tratamento aumenta a biodegradabilidade da água residual que contem compostos recalcitrantes e inibitórios e é um processo alternativo à mineralização dos poluentes, processo este que é bastante longo e com elevados requisitos energéticos. As técnicas de separação por membrana são adequadas à remoção de AOX.

A osmose inversa realizada a pressões da gama de 3,5-5,5 MPa ou superiores pode ser útil na remoção dos AOX. A nano filtração associada à eletrodialise conseguiu remover, num estudo à escala piloto, mais de 95% dos halogenetos orgânicos tóxicos, sais e substâncias coradas, deixando o efluente pronto para ser reutilizado (Seiss et al., (2001). Yao et al (1994) conseguiram reduzir os AOX em 99% com recurso à ultrafiltração.

Contudo, estas técnicas requerem que exista um pré-tratamento do efluente, para além de necessitarem de grandes investimentos. Um outro problema associado com as técnicas anteriores é a colmatação da membrana.

A oxidação supercrítica da água é um novo método de remoção dos AOX, na qual a corrente residual é misturada com um oxidante e é aquecida a uma temperatura superior à temperatura crítica da água (aproximadamente 374 °C) e a uma pressão de 250 kg/cm². Dentro de poucos segundos praticamente 100% da matéria orgânica é oxidada. Os compostos inorgânicos podem ser facilmente separados uma vez que são insolúveis a temperaturas tão elevadas. Este tipo de tecnologia é adequada a efluentes com elevada carga orgânica e tem sido testada em lamas provenientes de estação de tratamento dos efluentes das indústrias de produção de pasta, em misturas de efluentes do branqueamento da pasta Kraft e em lamas do sedimentador primário, atingindo remoções de 99,99% dos resíduos orgânicos. Contudo, o custo de aplicação deste tipo

de tecnologia é bastante elevado, para além de que esta ainda se encontra subdesenvolvida (Allen e Liu, 1998).

2.2 - Mecanismos biológicos

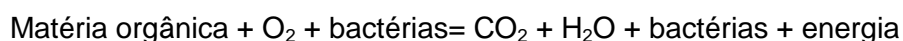
2.2.1- Aeróbios

A oxidação biológica é das técnicas mais usadas para remover o CBO, consistindo na oxidação completa dos compostos orgânicos por micro-organismos transformando-os em CO_2 e água. Os reatores aeróbios mais utilizados no tratamento dos efluentes da indústria da pasta e do papel são as lagoas arejadas, as bacias de estabilização e os reatores de lamas ativadas.

- **Lamas ativadas**

As estações de tratamento biológico de águas residuais por lamas ativadas podem ser consideradas como ecossistemas criados pelo Homem, onde as condições a que os organismos estão sujeitos são extremas. O nome advém do facto dos micro-organismos em forma de flocos formarem uma massa, que se mantém em suspensão no efluente arejado que se pretende tratar.

A componente biótica que se desenvolve no tanque de arejamento é constituída por decompositores (bactérias e fungos que obtêm energia diretamente da matéria orgânica dissolvida) e por consumidores. O princípio deste processo consiste no fornecimento constante de matéria orgânica e oxigénio a uma comunidade de micro-organismos que, através do seu metabolismo, transformam essa matéria orgânica em nova biomassa, CO_2 , H_2O , e minerais. A equação simplificada da oxidação da matéria orgânica é:



A comunidade de micro-organismos utiliza a matéria orgânica para responder às suas próprias necessidades metabólicas produzindo novos organismos. A matéria orgânica presente nas águas residuais encontra-se nas formas solúvel, coloidal e particulada e a sua composição é bastante diversificada. A caracterização da matéria orgânica das águas residuais e o conhecimento dos seus processos de degradação permite a percepção da ocorrência da matéria orgânica residual, permitindo assim alterar parâmetros da operação de modo a melhorar a qualidade do efluente final (Hanel, 1988).

Os processos de lamas ativadas pressupõem a agregação de vários constituintes, entre compostos orgânicos e inorgânicos, constituindo os flocos. A formação dos flocos de lama ativada é extremamente importante para a obtenção de um bom rendimento do tratamento biológico, dado que a separação dos micro-organismos do efluente se realiza por decantação. Wilson e Holloran (1992) obtiveram remoções para os AOX provenientes do efluente do branqueamento da pasta kraft na gama dos 15-60%, sendo a remoção média de 30%.

Gergov et al.(1988) investigaram a eficiência de remoção de poluentes por processos biológicos à escala industrial. Estes autores observaram que o processo de lamas ativadas removia cerca de 48-65% dos AOX. De dois sistemas estudados Bryant et al. (1992), conseguiram remover em média 46% dos AOX. Um dos problemas associados a este tipo de processo está relacionado com as más características de sedimentação das lamas, problema esse que pode ser solucionado colocando um seletor anóxico antes do sistema de lamas ativadas (Andreasan et al., 1999).

- **Outros mecanismos aeróbios**

Bryant et al., (1992) usaram bacias de estabilização, sendo as remoções dos AOX de baixo peso molecular de 43-63% e as dos AOX de elevado peso molecular foram de 4-31%. As bacias de estabilização não necessitam da adição de nutrientes, mas requerem grandes áreas.

As lagoas arejadas conseguem remover AOX, fenóis clorados e fenóis policlorados (Schnell et al., 2000). Stuthridge et al., (1991) conseguiram remover 65% dos AOX de um efluente do branqueamento de pasta Kraft. Stuthridge e McFarland (1994) atribuem a remoção de 70% dos AOX à zona de curto tempo de residência da lagoa arejada, onde o efluente clorado é misturado com os efluentes do processo de produção de pasta. O efeito desta mistura simples é responsável pela remoção de 15-46% dos AOX.

Os fungos são também conhecidos pela sua capacidade de remover compostos de cloro e simultaneamente removerem o CQO, o CBO e ainda compostos corados. Os compostos de cloro são degradados durante um metabolismo secundário, quando um dos nutrientes (azoto, fósforo ou carbono) é consumido. A degradação é geralmente incompleta e como resultado é necessário que os fungos se associem a bactérias para que a mineralização dos poluentes seja completa. Ainda assim estes são bastante úteis na degradação de compostos de lenhina clorados, de elevado peso molecular, pois

segregam enzimas extra celularmente. Os fungos mais usados são o *Phanerochaete chrysosporium* e o *Coriolus versicolor* (Bajpai e Bajpai, 1997).

Concluindo o que foi mencionado anteriormente, os tratamentos aeróbios só são passíveis de ser aplicados onde existe oxigénio molecular em quantidade suficiente. A taxa de degradação é proporcional ao oxigénio dissolvido e deste modo o processo requer grandes inputs de energia, tornando-o muito caro.

2.2.2 - Anaeróbios

A digestão anaeróbia é um processo biológico que envolve a degradação e estabilização de compostos orgânicos por microrganismos, na ausência de oxigénio. Os compostos biologicamente degradáveis são convertidos em biogás – metano e dióxido de carbono (Metcalf & Eddy, 2003).

A microbiologia e a bioquímica do processo de degradação anaeróbia são muito mais complexas do que as do processo aeróbio, devido à maior diversidade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia. De facto, a degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono, envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e requer a ação combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (Alves, 1998).

Clark et al. (1992) comparou três reatores anaeróbios no tratamento do efluente do branqueamento, nomeadamente: um reator de contacto, um filtro anaeróbio e um reator de leito fluidizado. O reator de leito fluidizado com enchimento de partículas de espuma de poliuretano era o que melhores eficiências obtinha: 55% de remoção dos AOX e 80-90% de remoção de fenóis clorados, com um tempo de retenção de 12 horas. A melhor performance desempenhada por este reator deveu-se provavelmente à grande área superficial disponibilizada pelas partículas de espuma e à melhor transferência de massa que ocorre nos reatores de leito fluidizado.

Dórica e Elliot (1994) estudaram os efluentes do branqueamento da pasta Kraft usando tratamentos anaeróbios de um e de dois estágios. A remoção do CBO nos estágios anaeróbios variou entre 31% e 53%. A remoção dos AOX dos efluentes de processos que usam madeiras duras é superior: 65% e 71% para um e dois estágios, respetivamente. Para efluentes de processos que usam madeiras brandas as remoções de AOX são mais baixas 34% e 40% respetivamente. A remoção de AOX que podia ser atribuída à biomassa anaeróbia variava entre 0 e 12%. O tratamento anaeróbio conjuntamente com o aeróbio removeu 72-78% dos AOX de um efluente de processos

que usam madeiras duras e 38-43% dos AOX de um efluente de processos que usam madeiras brandas.

Tezel et al. (2001) demonstraram que a aplicação de um sistema sequencial, constituído por um reator UASB e por um reator aeróbio, resulta em remoções de 91% do CQO e 58% dos AOX para tempos de retenção de 5-6,54 horas para o reator anaeróbio e aeróbio respetivamente.

3 – Objetivo do trabalho

Devido à severidade dos efeitos tóxicos dos compostos de AOX muitos países impuseram limites de descarga para os efluentes com AOX provenientes das fábricas de pasta kraft. É assim imperativo que estes compostos, sejam parcial ou totalmente removidos, em virtude dos efeitos tóxicos que provocam nos meios recetores.

As fábricas de produção de pasta kraft para papel, Portucel, Cacia e Soporcel, Figueira da Foz também têm de respeitar os limites de AOX emitido no efluente. Este parâmetro tem sido alvo de monitorização ao longo do tempo e os dados obtidos revelam ser notórias as diferenças ao nível da remoção de AOX do efluente entre as duas fábricas.

Assim, como principal objetivo deste trabalho pretendeu-se identificar causas para as diferenças identificadas entre as duas unidades fabris nomeadamente estudando os mecanismos de remoção de AOX, adsorção e biodegradação, e o efeito das características do efluente e das lamas biológicas das duas unidades.

4 – Metodologia de trabalho

4.1- Planeamento experimental

Este trabalho foi dividido em três fases: a primeira fase consistiu na caracterização dos efluentes gerados nas duas fábricas e das biomassas aeróbias obtidas nas ETAR's em funcionamento; a segunda fase consistiu na realização de ensaios de Adsorção e a terceira fase na realização de ensaios descontínuos de Biodegradação.

4.1.1 - Caracterização dos efluentes e biomassas

Numa primeira fase, procedeu-se à caracterização dos dois tipos de efluentes e biomassas oriundos das fábricas da Portucel em Cacia e Soporcel na Figueira da Foz.

4.1.1.1 – Caracterização dos efluentes

Ambos os efluentes foram recolhidos à entrada do tratamento secundário nas respetivas estações de tratamento de efluentes. Foram feitas várias recolhas ao longo deste trabalho de modo a que as condições laboratoriais a estudar se aproximassem o máximo possível das condições fabris. As recolhas dos efluentes foram feitas por operários fabris e depois transportados até ao RAIZ em bidões que posteriormente eram colocados na câmara fria (4°C) para que não ocorresse degradação dos mesmos. A caracterização foi feita em termos de CQO_T, CQO_S, pH e AOX total.

Foi testada uma metodologia para caracterizar o AOX de Alto Peso Molecular (APM) e Baixo Peso Molecular (BPM). Esta metodologia consistiu primeiro na filtração por vácuo utilizando filtros GFC e depois na utilização do conjunto de separação Macrosep® Advance Centrifugal Devices (Fig. 3).



Figura 3- Conjunto Macrosep®

Tentou-se encontrar uma membrana com uma porosidade que permitisse separar AOX com tamanhos inferiores e superiores a 1000Da, uma vez que é neste tamanho que se dividem AOX de APM e BPM. Não havia disponível membrana com valores inferiores pelo que o conjunto utilizado possui uma membrana de 3K, o que corresponde a 3000Da. O procedimento de utilização do conjunto Macrosep® consistiu na adição de 20mL de efluente previamente filtrado por vácuo, no reservatório específico do conjunto. De seguida fechou-se, e levou-se a centrifugar durante 1h. Obteve-se noutro reservatório o filtrado. Na figura 4 encontra-se o esquema das componentes do conjunto Macrosep®.

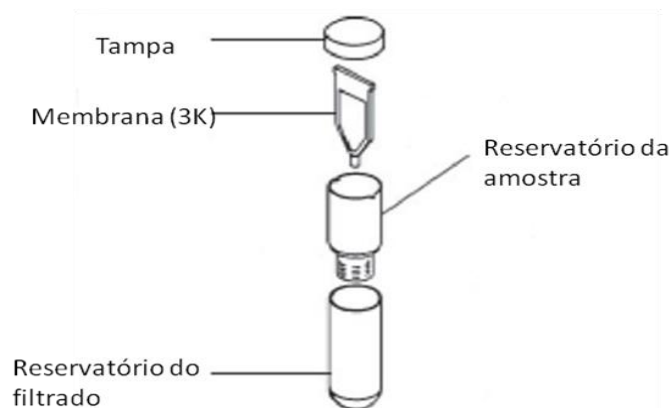


Figura 4 - Constituintes do conjunto Macrosep®

4.1.1.2 – Caracterização das Biomassas

As lamas biológicas aeróbias provenientes dos sistemas de lamas ativadas que ambas as fábricas possuem nas respetivas ETAR's, foram recolhidas em dois pontos: na corrente de recirculação do sedimentador secundário ou na saída das prensas. Tal como os efluentes depois de recolhidas as lamas eram guardadas na câmara fria de modo a inibir a atividade biológica de degradação.

A caracterização das biomassas foi feita em termos de: SST e SSV (amostra pouco concentrada proveniente da corrente de recirculação e do decantador secundário) ou ST e STV (amostra muito concentrada proveniente das prensas utilizadas na desidratação das lamas produzidas na ETAR), AOX e pH. Mediante os resultados obtidos na biomassa da Portucel foram ainda analisados os carbonatos.

Por se tratar, de lamas oriundas de ETAR's onde é feito o tratamento de efluente que na sua composição possui AOX, é espetável que os valores de AOX nas lamas recolhidas sejam bastante elevados.

Para realização dos ensaios de adsorção era importante obter lamas "livres" de AOX. Assim, para que fosse possível determinar qual a capacidade máxima de adsorção de AOX pelas lamas biológicas foi necessário proceder à pré-lavagem das mesmas antes da utilização destas nos ensaios.

Esta pré-lavagem teve como principal objetivo dessorver o AOX presente na biomassa. Admitindo que o AOX como composto adsorvível que é, fará a sua transferência para o meio que contém uma menor concentração AOX, pôs-se o meio que possui maior concentração (lamas biológicas) em contacto com água (meio desprovido de AOX). Os volumes de biomassa/água utilizados respeitaram uma razão de 1:3. A mistura sofre uma rápida agitação e é de seguida filtrada por vácuo obtendo-se no final uma biomassa bastante concentrada.

Foram realizadas amostragens antes do processo de lavagem e pós-lavagem de modo a que fosse possível quantificar a quantidade de AOX dessorvido.

4.1.2 - Ensaios de Adsorção

4.1.2.1 - Montagem laboratorial

Os ensaios laboratoriais de Adsorção foram realizados num esquema semelhante ao da Figura 5 utilizando copos de 2L, com agitação magnética em contínuo.

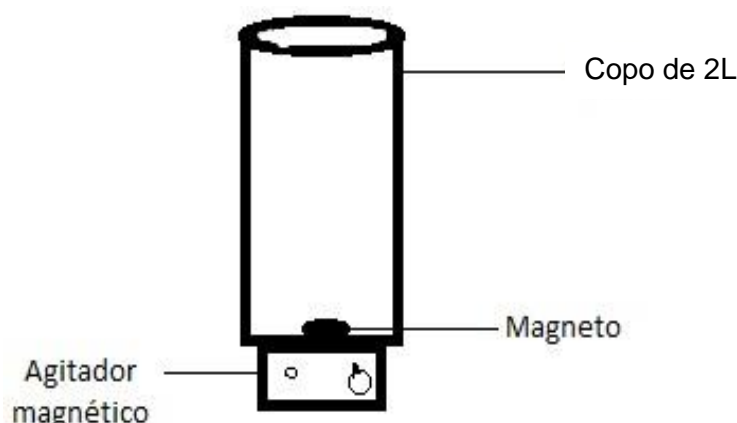


Figura 5- Esquema simplificado da estrutura laboratorial

4.1.2.1 - Condições de operação

Os ensaios laboratoriais de adsorção foram realizados mantendo constante o volume de efluente a tratar e a concentração de biomassa – 1L e 4gSST/L respetivamente.

Foram realizados um total de 12 ensaios onde se fez variar a origem do efluente fabril, a origem da biomassa, o tempo de duração do ensaio e a periodicidade de amostragem (Tabela 2).

Os tempos de duração do ensaio, bem como as periodicidades de amostragem foram variando de acordo com o objetivo definido para cada condição. Foram utilizados tempos de duração dos ensaios de 24h, 48h e 120h. As periodicidades de amostragem no líquido foram sendo alteradas de acordo com os objetivos previamente definidos. Assim, nos primeiros dois ensaios a periodicidade foi maior nas primeiras 6h. Nos ensaios seguintes a periodicidade foi alterada de modo a que incidisse maioritariamente sobre as 24h e 48h. No que diz respeito à biomassa, foi feita uma análise à quantidade de AOX presente na biomassa, antes do início de cada ensaio repetindo-se esta análise no final de cada ensaio.

Tabela 2 - Matriz experimental dos ensaios de Adsorção

nº de ensaios	Origem do Efluente		Origem da Biomassa		Tempo de ensaio	Periodicidade de amostragem de AOX no líquido
	Portucel	Soporcel	Portucel	Soporcel		
2					48h	0min; 15min; 30min; 1h; 2h; 6h; 48h
2					48h	0h; 22h; 24h; 26h; 46h; 48h
4					120h	0h; 24h; 48h; 120h
4					24h	0h; 16h; 24h

4.1.3 - Ensaio de Biodegradação

4.1.3.1 - Montagem laboratorial

Os ensaios laboratoriais de biodegradação foram realizados num esquema semelhante ao da Figura 6 em reatores de 2L, tapados com parafilme, com arejamento contínuo e envoltos num banho térmico a 40°C. Esta temperatura foi escolhida por se aproximar da temperatura de funcionamento do processo de tratamento biológico nas ETAR's das duas unidades fabris.

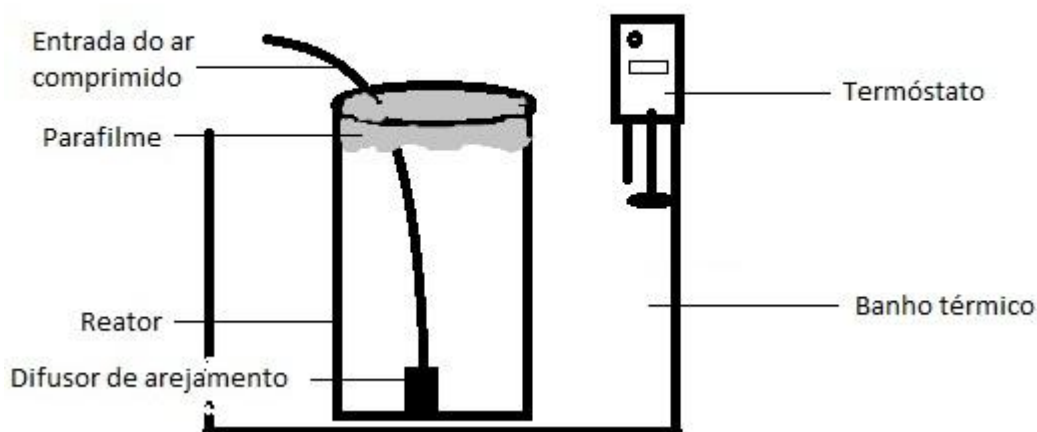


Figura 6- Esquema simplificado da montagem laboratorial para ensaios de biodegradação

4.1.2.1 - Condições de operação

As condições de operação para os ensaios laboratoriais de biodegradação foram escolhidas tendo em conta os valores de monitorização dos processos biológicos existente nas ETAR's das fábricas da Portucel e Soporcel. O valor médio da Razão F/M na fábrica da Portucel é de 0,58 gCQO/gSSV e na fabrica da Soporcel é 0,37gCQO/gSSV. Foi também fornecido o valor médio da concentração de SSV nos tanques de lamas ativadas na fábrica da Portucel sendo o valor médio obtido de 2,15gSSV/L. Os dados fornecidos também pela Portucel reportam para temperaturas do efluente na ordem do 60°C na entrada da estação de tratamento.

Mediante estes valores decidiu-se aproximar as condições laboratoriais às verificadas na Portucel uma vez que é nesta fábrica que reside o problema da baixa remoção de AOX.

Assim, foram escolhidas as seguintes condições:

- Razão F/M = 0,5 g CQO/g SSV
- Concentração de biomassa no reator = 2 gSSV/L
- Temperatura de operação = 40°C

Os dez reatores de biodegradação preparados ao longo deste trabalho tiveram como constantes as condições anteriores, razão F/M, concentração de biomassa e temperatura do efluente. Como variáveis do processo temos a origem dos efluentes e das biomassas e o tempo de duração do ensaio (Tabela 3).

Para além do efluente e da biomassa foram adicionados a cada reator 0,5 ml de cada uma das seguintes soluções de nutrientes: tampão de fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico. Para perfazer o volume final de 2L foi adicionada água ultrapura.

O tempo de duração da maioria dos ensaios foi de 7 dias, tendo-se também feito os últimos ensaios com um tempo de duração de 3 dias.

No decorrer do ensaio são feitas amostragens de 20ml para determinação de AOX e CQOs com a periodicidade que se encontra na tabela 3. São ainda retiradas amostras de 40ml no início e no final do ensaio para determinação dos SST e SSV.

Relativamente à amostragem de biomassa foi feita antes do início de cada ensaio uma análise à quantidade de AOX presente, repetindo-se esta análise no final de cada ensaio.

Tabela 3 - Matriz experimental dos ensaios de Biodegradação

Nº de reatores	Origem do Efluente		Origem da Biomassa		Tempo de ensaio	Periodicidade de amostragem no efluente
	Portu cel	Sopor cel	Portu cel	Sopor cel		
2					7d	0h; 1h; 2h; 4h; 6h; 1d; 2d; 3d; 6d; 7d
4					7d	0h; 1h; 2h; 4h; 6h; 1d; 2d; 3d; 6d; 7d
4					3d	0h; 3h; 6h; 1d; 2d; 3d

4.2. – Métodos analíticos

4.2.1 - Sólidos suspensos totais (SST) e Sólidos suspensos voláteis (SSV)

Para proceder à determinação do teor de SST e SSV, os filtros e cadinhos utilizados foram calcinados (filtros Reeve Angels 403 e poro $\varnothing = 0,45 \mu\text{m}$), determinando-se posteriormente a tara ($m_{\text{cadinho}} + \text{filtro}$) (balança Precisa XB 120A: Max. 120g; min. 0,01g, desvio padrão=0,0001g; erro padrão=0,001g).

Para a determinação do teor de SST, correspondente à componente orgânica e inorgânica do efluente, procedeu-se à filtração de um volume conhecido de amostra (5 ml). O resíduo contido no filtro foi seco na estufa a 105°C durante 24 horas sendo posteriormente pesado (método 2540 D, APHA (1998)). A fração volátil do teor dos SST (SSV), correspondente à componente orgânica, foi determinada por calcinação a 550°C durante 2 horas, do resíduo obtido por filtração e sua posterior pesagem (método 2540 E, APHA (1998)). Todas as análises foram sempre realizadas em duplicado por reator.

Usaram-se as seguintes fórmulas na quantificação dos SST e dos SSV:

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{m_{\text{cadinho+filtro+amostra seca}} - m_{\text{cadinho+filtro}} \text{ (mg)}}{V_{\text{amostra}} \text{ (L)}}$$

$$SSV \text{ (mg/L)} = \frac{m_{\text{cadinho+filtro+amostra seca}} - m_{\text{cadinho+filtro+amostra calcinada}} \text{ (mg)}}{V_{\text{amostra}} \text{ (L)}}$$

4.2.2- Carbonatos

. Para determinação dos carbonatos colocaram-se as amostras que previamente tinham sido calcinadas a 550°C para determinação de voláteis numa mufla à 900°C durante 3 horas e pesaram-se método EN 12879 – Characterization of sluges – determination of the loss on ignition of dry mass. Adaptado a 900°C .

Usou-se a seguinte fórmula na quantificação dos carbonatos:

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{m_{\text{cadinho+filtro+amostra calcinada a } 550^{\circ}\text{C}} - m_{\text{cadinho+filtro+amostra calcinada a } 900^{\circ}\text{C}}}{M_{\text{molecular CO}_2}} * M_{\text{molecular CaCO}_3}$$

4.2.3 – pH

O pH foi determinado em 10 ml de amostra agitada mecanicamente. Usou-se um eletrodo de pH (Consort C-515) calibrado semanalmente com soluções tampão comerciais de pH=4 e pH=7 (Panreac).

4.2.4 - Carência Química de Oxigênio (CQO)

A Carência Química de Oxigênio (CQO) permite quantificar a quantidade de oxidante químico necessário para reagir, em condições controladas, com a fração orgânica e inorgânica da amostra, passível de ser oxidada por via química. A quantidade de oxidante gasto durante a reação de oxidação é expressa em termos de oxigênio.

Para quantificar a CQO das amostras analisadas utilizou-se o método do refluxo fechado com determinação espectrofotométrica (método interno RAIZ Hach DR/2000 – PC-03-044). Neste método analítico, a amostra é oxidada com uma quantidade em excesso de dicromato de potássio (oxidante químico), em condições ácidas. Este método apresenta uma gama de medição até 900 mg O₂.L⁻¹, pelo que amostras que apresentaram teores de CQO mais elevados precisaram de ser diluídas, antes de analisadas.

A digestão da amostra foi realizada com dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico (para proporcionar condições ácidas), sulfato de prata (para promover a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa) e de sulfato de mercúrio (para eliminar a interferência dos cloretos), durante duas horas, a 150°C. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, o excesso de dicromato de potássio que não reagiu foi determinado por via espectrofotométrica. Foi medida a absorvância das amostras digeridas, a um comprimento de onda de 620 nm utilizando um espectrofotómetro (marca HACH, modelo DR/2000) (RAIZ,1999).

Sempre que se pretendeu avaliar a carência química de oxigênio solúvel (CQO solúvel), procedeu-se previamente à filtração da amostra com papel de filtro. Quando se justificou a preservação das amostras, esta foi realizada em frascos de polietileno, após a adição de H₂SO₄ concentrado até pH_{amostra} <2, procedendo-se posteriormente à refrigeração da amostra acidificada.

4.2.5- Análise de AOX

A determinação do AOX foi feita pelos laboratórios do RAIZ e obedeceu a dois métodos normalizados.

Relativamente às amostras do efluente foi utilizado o método ISO 9562. Trata-se de uma técnica quantitativa, apropriada para a análise direta de compostos orgânicos halogenados adsorvíveis, presentes em águas que contenham mais de 25µg/l de halogenados orgânicos Cl, Br, I. A amostra foi diluída para um volume de 100mL. De seguida, adicionou-se 5ml de solução $\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$ e esta solução é posta em contato com o carvão ativado, vai a agitar no mínimo 1h e é filtrada. O líquido obtido é descartado e o material suspenso no filtro é sujeito a combustão onde são libertados os halogenatos e quantificados por microcolometria.

Quando não é possível fazer a determinação de AOX no momento da recolha, esta deverá ser armazenada no frio e acidificada com ácido nítrico a 60 % para que fique com um pH inferior a 2.

Para a determinação do AOX presente nas lamas biológicas é utilizado o método DIN 38 414 – S18. As amostras de lamas necessitam de ser preparadas previamente antes de serem entregues para a determinação do AOX. A amostra recolhida é filtrada (caso seja necessária a sua concentração) a vácuo e seca a 60°C. Depois procede-se à sua trituração com a ajuda de um almofariz e armazena-se à temperatura ambiente em pequenos frascos.

Este método determina os AOX presentes em lamas e sedimentos se excederem 1mg por kg de sólidos. Neste método primeiro removem-se os compostos halogenados inorgânicos adicionando-se 25mL de solução $\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$. Depois adiciona-se o carvão ativado, vai a agitar no mínimo 3h e filtra-se a mistura, tal como no método anterior o material suspenso no filtro é sujeito a combustão onde são libertados os halogenatos e quantificados por microcolometria.

4.2.6 – Cálculos das percentagens de Adsorção e Biodegradação de compostos de AOX

Para o cálculo da percentagem de Adsorção e de Biodegradação de AOX converteram-se todas as concentrações obtidas nos ensaios, em massas. Foram

efetuados balanços mássicos cujas entradas são a quantidade em mg de AOX presente na biomassa e no efluente a tratar e as saídas são a quantidade de AOX que permanecem na biomassa, no efluente e o que é retirado por amostragem.

Assim a percentagem de Adsorção de AOX à biomassa é feita utilizando a seguinte formula:

$$\% \text{ de AOX Adsorvido} = \frac{\text{AOX Adsorvido (mg)}}{\text{AOX disponível para remoção (mg)}}$$

Onde:

- *AOX adsorvido* é determinado pela diferença entre as massas iniciais e finais de AOX na biomassa
- *AOX disponível para remoção* é a massa de AOX que entra com o efluente.

A percentagem de Biodegradação resulta do seguinte cálculo:

$$\% \text{ de AOX Biodegradado} = \frac{\text{AOX Biodegradado (mg)}}{\text{AOX disponível para remoção (mg)}}$$

Onde:

- *AOX Biodegradado*: é determinado pela diferença entre o somatório das massas de AOX que entram no reator (efluente e biomassa) e o somatório das massas que ficam no reator (liquido e biomassa).
- *AOX disponível para remoção*: é a massa de AOX que entra com o efluente.

5 – Apresentação e Discussão de Resultados

5.1- Caracterização dos Efluentes fabris e das Lamas biológicas

Para a realização do presente trabalho procedeu-se à recolha de efluente e lamas em duas fábricas de pasta kraft para papel, Portucel, Cacia e Soporcel, Figueira da Foz.

Ambas as fábricas são produtoras de pasta kraft mas apenas a Soporcel produz papel. Este facto leva a que os efluentes que chegam às respetivas estações de tratamento tenham características distintas. O tratamento biológico que se aplica nas estações de tratamento é o sistema por lamas ativadas, como tal, as lamas biológicas recolhidas para o estudo são aeróbias.

5.1.1- Caracterização dos Efluentes fabris

Na tabela 4, encontra-se a informação relativa às várias recolhas de efluentes e respetivas caracterizações feitas desde Fevereiro até Agosto de 2012. Os valores correspondentes à monitorização feita por ambas as fábricas nas respetivas ETAR's durante o primeiro trimestre de 2012 encontram-se expostos na tabela 5.

Tabela 4- Caracterização dos Efluentes à Entrada do tratamento secundário.

Fábrica	Data da recolha	CQOt (g/L)	CQOs (g/L)	pH	AOX (mgCl/l)
Portucel	Fevereiro	1,34	1,05	8,02	8,4
	Junho	1,57	1,50	12,96	8,5
	Agosto	1,52	1,30	8,17	10,7
Soporcel	Março	2,06	1,51	6,28	8,9

Comparando os valores de CQOt e CQOs obtidos para ambas as fábricas, podemos observar diferenças, sendo ambos os parâmetros mais elevados na Soporcel. Como já foi referido anteriormente, a fábrica da Figueira da Foz tem integrada a produção de papel, o que implica a existência de amido no efluente resultante, conferindo assim um nível de matéria orgânica mais elevado a este efluente (2,06 mgCQOt/L comparado com 1,34 – 1,57 mgCQOt/L na Portucel).

Relativamente ao pH através da análise tabela 5 verificamos que a gama de valores obtidos na ETAR para se situa entre 7,7 e 8,3. Quando comparamos esta gama de valores com os resultados obtidos no laboratório nas recolhas efetuadas, verificamos

que a recolha de Junho apresenta um valor de pH de 12,96 fora da gama não sendo assim uma amostra representativa deste tipo de efluente. Na Soporcel os valores encontram-se na gama ácida com valores próximos de 6 e dentro da gama obtida pela fábrica (6,0-6,4).

O último parâmetro apresentado na tabela 4, é a caracterização em termos da concentração de AOX no efluente à entrada do tratamento secundário. Podemos observar que os valores obtidos nas três recolhas de efluente na Portucel variam entre os 8,4-10,7 mgCl/L. Na Soporcel apenas foi feita uma recolha de efluente onde se obteve um valor que segundo a tabela 5 se encontra na média dos obtidos pela unidade fabril – 8,9 mgCl/L.

Tabela 5- Valores monitorizados nas ETAR's das fábricas

Fábrica	CQOt(g/L)	pH	AOX(mg/L)
Portucel	1,14-1,49	7,7 - 8,3	8,4- 11,2
Soporcel	1,0-1,89	6,0-6,4	8,9-9,1

Relativamente à caracterização de AOX de alto e baixo peso molecular os resultados obtidos encontram-se na tabela 6.

Com o objetivo de verificar se o tamanho dos compostos de AOX influencia as diferenças de remoção do mesmo entre as fábricas da Portucel e da Soporcel, aplicou-se a metodologia descrita anteriormente no ponto 4.1.1.1. Esta metodologia foi aplicada na primeira recolha de efluentes à entrada (ETS) e à saída do tratamento secundário (STS) em ambas as fábricas.

Tabela 6- Resultados da caracterização de AOX

Origem do efluente	Total	BPM	APM
Portucel Entrada TS	8,4mgCl/L	3,4mgCl/L	5mgCl/L
Portucel Saída TS	5,6mgCl/L	2,4mgCl/L	3,2mgCl/L
% remoção na Portucel	33%	29%	36%
Soporcel Entrada TS	8,9 mgCl/L	4,2 mgCl/L	4,7mgCl/L
Soporcel Saída TS	2,5 mgCl/L	1,3 mgCl/L	1,2mgCl/L
% remoção na Soporcel	72%	69%	74%

Não sendo correto afirmar que obtivemos uma separação entre AOX de APM e BPM uma vez que a porosidade da membrana se situa acima do valor minino, considera-se que fazem parte da fração BPM não só AOX de baixo peso molecular mas também AOX cujo tamanho se situa entre 1K e 3K.

Através da tabela 6 podemos verificar as percentagens de remoção de AOX total nas duas ETAR's são bastante diferentes apresentando valores de 33% para a Portucel e

72% para a Soporcel. Analisando os valores em termos de peso molecular verifica-se que em ambas as fábricas as percentagens de remoção são maiores no AOX de alto peso molecular, 36% na Portucel e 74% na Soporcel o que indica que são os compostos de AOX de alto peso molecular os que mais facilmente são removidos. Esta metodologia será novamente aplicada nos ensaios de Biodegradação a fim de verificar se as remoções em meio laboratorial coincidem com as verificadas na fábrica.

5.1.2 - Caracterização das lamas biológicas

Com o objetivo de conhecer quais as características dos dois tipos de biomassa disponível para a realização dos ensaios quer de Adsorção quer de Biodegradação foi feita uma caracterização físico-química, cujos resultados se encontram disponíveis na tabela 7.

Ao longo deste trabalho foram realizadas diversas recolhas de lamas biológicas aeróbias nas estações de tratamento das fábricas da Portucel, em Cacia e Soporcel na Figueira da Foz. Por uma questão de metodologia optou-se por recolher a biomassa o mais concentrada possível, mantendo as características vitais, assim apenas as primeiras recolhas foram realizadas na corrente de recirculação do sedimentador primário passando posteriormente a ser feitas à saída das prensas onde a concentração de sólidos é maior.

Através da análise dos resultados da caracterização das biomassas de ambas as fábricas é possível identificar algumas diferenças. Apesar de terem sido obtidos valores muito próximos em termos de sólidos totais, ao ser feita a análise aos Sólidos Suspensos Voláteis é grande a diferença. A Soporcel apresenta em média, valores que rondam os 69-76% de voláteis, valores normais do processo de lamas ativadas.

No caso da Portucel os valores de SSV rondam os 44-58%, revelando assim um défice de microrganismos que não seria espetável existir ao nível do processo de lamas ativadas. Devido à baixa percentagem de SSV nas lamas da Portucel foi feita uma análise aos carbonatos em ambas as fábricas. Nas lamas da Portucel cerca de 40% dos SST são carbonatos. Estes valores são muito elevados e nada típicos de lamas biológicas. Devido à falta de capacidade dos fornos da fábrica da Portucel para calcinar toda a lama de cal que lhes chega do processo de caustificação, as lamas de cal em excesso são enviadas para o sedimentador primário. O sedimentador primário por não ter sido dimensionado para receber este tipo de lamas, verifica-se que as partículas de Cal mais finas não são sedimentadas e entram no tratamento secundário. Este problema não afeta a fábrica da Soporcel uma vez que os fornos de cal têm capacidade de calcinar todas as lamas que lhe chegam.

É ainda de constatar que o elevado teor de inertes que as lamas da Portucel possuem, poderá ser responsável pela menor remoção de AOX devido à menor quantidade de biomassa e à eventual resistência à transferência de massa durante as reações biológicas.

Foi ainda medida a concentração de AOX adsorvida nas lamas. Os valores fornecidos pelo método são dados em mgCl por kg de massa seca, em ambas as fábricas é visível que este parâmetro tem uma grande variação, para a Portucel os valores oscilam entre os 934 mgCl/kg e os 1587 mgCl/kg e na Soporcel entre os 1303 mgCl/kg e 1783 mgCl/kg, sendo em média os valores de AOX obtidos na biomassa da Soporcel superiores.

Feita a conversão em mgCl por kg de voláteis os valores de AOX na Portucel são em media (2587mgCl/kgSSV) superiores aos da Soporcel (2135mgCl/kgSSV).

Tabela 7- Caracterização das lamas biológicas

Fábrica	PORTUCEL				SOPORCEL			
Local da recolha	Lamas da corrente de recirculação	Lamas da corrente de recirculação*	Lamas à saída das prensas	Lamas à saída das prensas	Lamas da corrente de recirculação	Lamas à saída das prensas	Lamas à saída das prensas	Lamas à saída das prensas
Mês da recolha	Fevereiro	Maio	Junho	Agosto	Março	Maio	Junho	Agosto
SST (mg/l)	7790	57625	-	-	7500	-	-	-
Teor de Sólidos	-	-	22%	26%	-	15%	20%	17%
SSV (mg/l)	3750	25275	-	-	5680	-	-	-
%SSV	48%	44%	58%	44%	76%	76%	69%	69%
Carbonatos (mg/l)	3523	-	-	-	1114	-	-	-
% Carbonatos	40%	-	-	-	14%	-	-	-
pH	7,5	7,9	-	-	6,84	-	-	-
AOX (mgCl/kg)	934	1100	1333	1587	1618	1475	1303	1783
AOX (mgCl/kgSSV)	1946	2500	2298	3607	2129	1941	1888	2584

*depois do espessador.

Resultados da pré-lavagem das lamas biológicas

Para que fosse possível determinar qual a capacidade máxima de adsorção das lamas biológicas foi necessário proceder à lavagem das mesmas antes da utilização destas nos ensaios de adsorção. Foram feitas várias recolhas de biomassa ao longo

deste estudo e os resultados da dessorção de AOX das lamas biológicas por lavagem encontram-se ilustrados na figura 7.

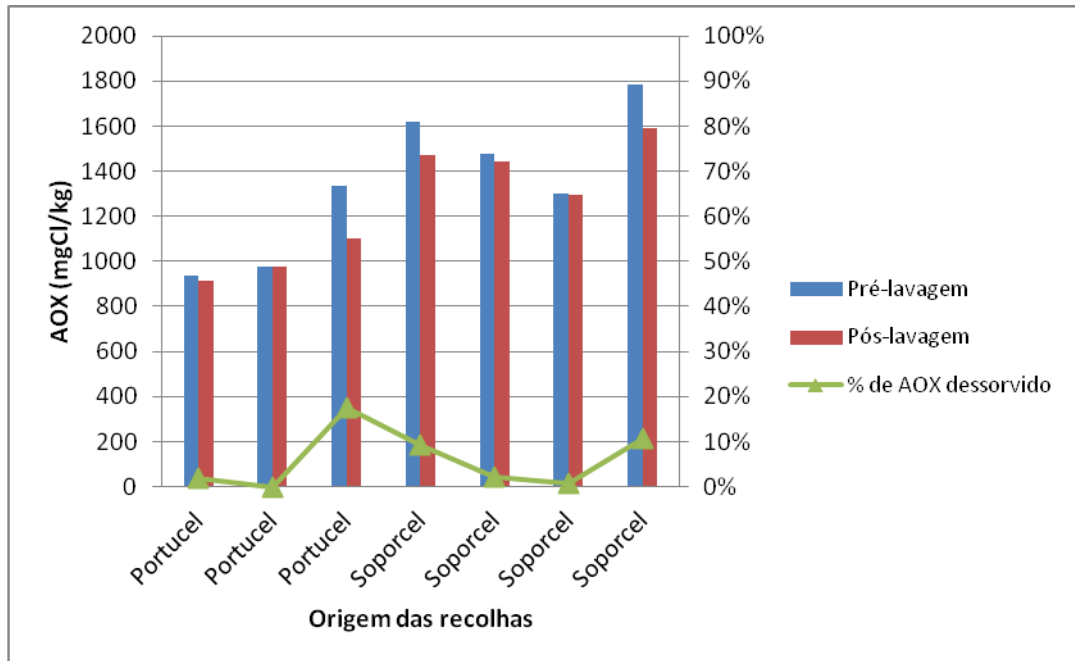


Figura 7- Pré-lavagem das lamas biológicas

No gráfico 7, podemos observar que os níveis de AOX nas lamas antes da lavagem são em média mais elevados nas lamas provenientes da Soporcel (1300-1750 mgCl/kg) do que nas lamas provenientes da Portucel (950 – 1350 mgCl/kg). Não foi possível dessorver em nenhuma biomassa quantidades significativas de AOX (máximo 10% na Soporcel e 18% na Portucel) o que leva a crer que a ligação destes compostos aos micro-organismos poderá não ser apenas física. Não sendo significativas é no entanto de notar que é nas quantidades mais elevadas que se conseguem dessorções maiores.

5.2- Estudo da adsorção de AOX em biomassa

A acumulação de produtos químicos pela biomassa microbiana é também chamada de bioadsorção. A bioadsorção é um método “espontâneo” de remoção de AOX em estações de tratamento que incluem o processo biológico nas estações de tratamento de efluentes. A biomassa funciona como adsorvente de AOX até atingir a saturação.

Para que se proceda a um estudo completo da bioadsorção é necessário que se encontrem as condições de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato e se proceda a ensaios onde seja variada a concentração de biomassa, para que seja possível, traçar as isotérmicas de adsorção. O tempo disponível para o desenvolvimento deste trabalho não possibilitou a obtenção de valores para fosse feita uma caracterização tão precisa, no entanto, o elevado conjunto de ensaios realizados permitem a caracterização do processo a outros níveis.

Assim, a realização dos ensaios de adsorção teve como principais objetivos:

- Determinar a contribuição da adsorção para a remoção de AOX do efluente.
- Identificar os comportamentos de biomassas de diferentes proveniências

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho são expostos no presente capítulo de acordo com os seguintes pontos:

- 5.2.1- Efeito do tempo de duração do ensaio de adsorção
- 5.2.2- Efeito do tipo de efluente
- 5.2.3- Efeito do tipo de biomassa
- 5.2.4- Efeito da adição de cal à biomassa

O primeiro ponto fornece-nos informação de carácter metodológico que deverá ser tido em conta na realização de futuros trabalhos. Os pontos 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4 possibilitam a comparação entre os dois efluentes e as duas biomassa dando resposta aos objetivos traçados.

5.2.1- Efeito do tempo de duração do ensaio de adsorção

A Adsorção ou a Biossorção de compostos organo-clorados (AOX) em biomassa é um processo pouco estudado e como tal a informação disponível é muito limitada. Yan, (1994) testou várias condições no processo de Biossorção e definiu que o tempo necessário para que a biomassa atingisse a capacidade máxima de adsorção (concentração de equilíbrio) seria 24h.

Neste estudo fizeram-se inicialmente dois ensaios com a duração de 48h e verificou-se que as concentrações de AOX no líquido apresentaram sempre tendência decrescente quer para o ensaio com lama e efluente da Portucel quer para o ensaio com lama e efluente da Soporcel (figura 8).

Com estes resultados decidiu-se realizar dois ensaios de 120h nas mesmas condições que os anteriores. Da figura 8 é possível observar que no período das 48h às 120h de ensaio as concentrações de AOX no efluente continuam a diminuir, apesar da velocidade ter baixado substancialmente, o que indica que poderá estar a ocorrer biodegradação para além da adsorção.

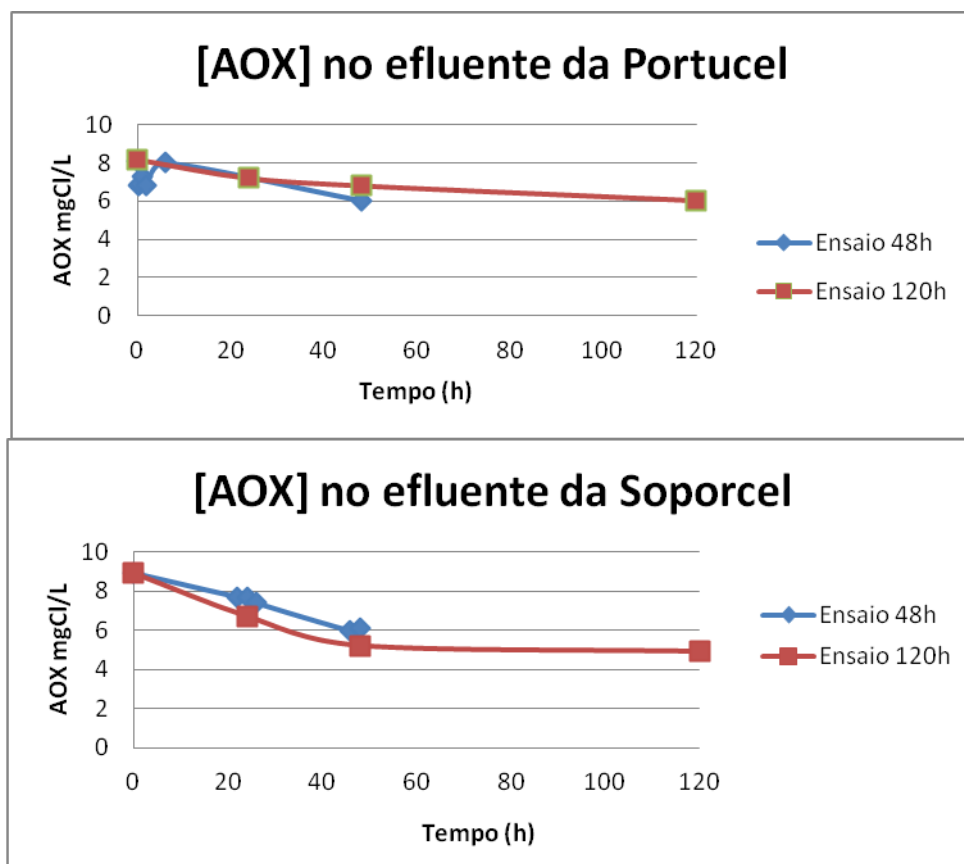


Figura 8- Evolução das concentrações de AOX ao longo do tempo de ensaio.

Mediante estes resultados, relativos ao líquido, foram também analisados os valores obtidos pelas análises feitas à biomassa no início e no final de cada ensaio. Com todos os resultados, foi feito um balanço mássico à quantidade de AOX existente no líquido e na biomassa no início e no fim do ensaio de 120h para cada fábrica (figura 9). A componente de AOX adsorvido foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial e final na biomassa. A diferença entre a quantidade inicial de AOX no líquido e o somatório da quantidade de AOX adsorvido e não adsorvido foi considerada que foi removida por biodegradação, dado o adsorvente ser biomassa. Os resultados em percentagem das quantidades removidas estão apresentados no gráfico da figura 9.

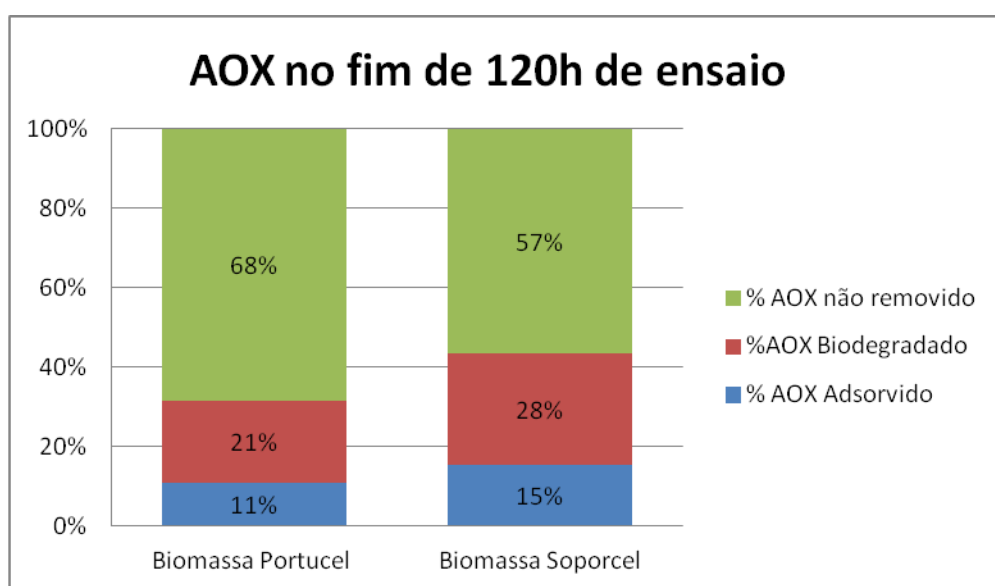


Figura 9- Percentagens de AOX em cada mecanismo de remoção

Assim, de acordo com os resultados do balanço mássico e da análise da figura 9 podemos afirmar que, a componente da biodegradação se encontra presente nos dois ensaios (21%-28%), uma vez que as condições operacionais não inviabilizaram a ocorrência deste mecanismo

Para se verificar se o decréscimo da concentração de AOX no líquido após as 24h se deve apenas à remoção por biodegradação e não por adsorção, foi decidido realizar dois ensaios com a duração de 24h.

Foram de igual modo realizadas análises ao AOX presente na biomassa no início e no final e calculadas as percentagens de adsorção para ambas as biomassas ao fim de 24h. O gráfico seguinte (figura 10) compara as percentagens obtidas no ensaio de 120h e o atual de 24h.

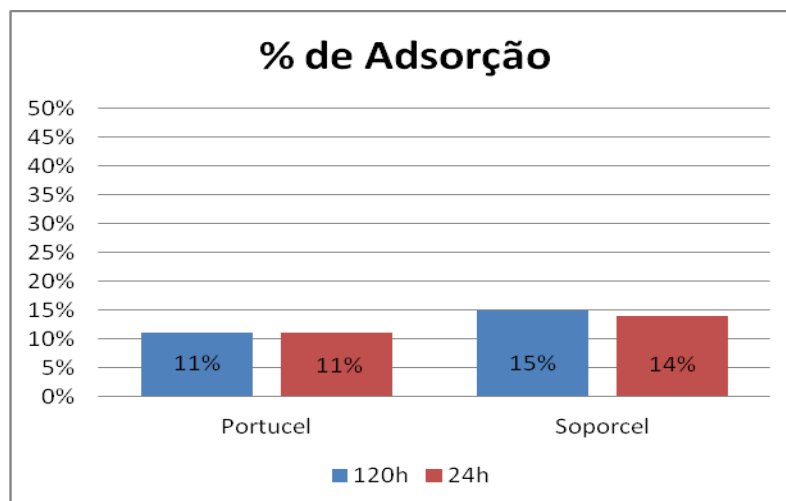


Figura 10- Percentagem de AOX adsorvido à biomassa ao fim de 24h e 120h de ensaio

Estes resultados levam a concluir que a capacidade máxima das lamas é atingida nas primeiras 24h. Tendo-se obtido 11% para a Portucel e 14-15% para a Soporcel. Assim pode-se concluir que depois das 24h o decréscimo de AOX que existe no efluente deve-se na sua maioria à atividade microbiana e não à adsorção. Não sendo objeto de estudo encontrar o tempo para a obtenção condição de equilíbrio (estudar tempos inferiores a 24h) considerou-se então como válida a informação de Yan, (1994) que sugere o período das 24h como o necessário para que se atinja a capacidade máxima de adsorção das lamas.

Neste estudo verifica-se que a capacidade de adsorção das lamas da Soporcel é superior (14%) à capacidade de adsorção das lamas da Portucel (11%) relativamente a cada efluente.

5.2.2- Efeito do tipo de efluente

Para avaliar a influência do tipo de efluente fabril na capacidade de adsorção de AOX da biomassa, foram feitos 4 ensaios: dois com efluente da Portucel sendo um com biomassa da mesma fábrica e outro com biomassa da fábrica da Soporcel. E outros dois, onde se utilizou efluente da Soporcel, sendo um com biomassa da Soporcel e outro com biomassa da Portucel.

A figura 11 compara os resultados obtidos em percentagem de AOX adsorvido às lamas, para os dois tipos de efluentes nas situações em que estão em contacto com a biomassa correspondente e na situação onde se fez a troca de biomassas.

Tabela 8- Percentagem de AOX adsorvido

Biomassa	Efluente	
	Portucel	Soporcel
Portucel	11%	11%
Soporcel	14%	15%

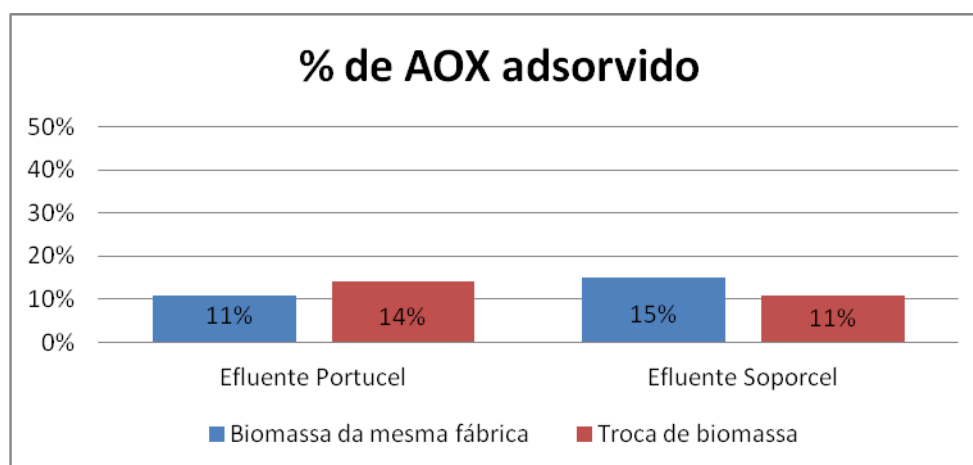


Figura 11- Percentagens de adsorção na biomassa usando os efluentes da Portucel e da Soporcel

Os resultados revelam que em ambos os efluentes a adsorção à biomassa quando utilizado o mesmo efluente se comporta de maneira diferente. Quando utilizado o efluente da Portucel com a biomassa correspondente, o valor obtido foi de 11%. Enquanto que com o mesmo efluente mas utilizando biomassa da Soporcel a percentagem de adsorção aumenta (14%). Para o efluente da Soporcel quando utilizada biomassa da Soporcel a percentagem encontra-se nos 15% mas diminui quando é utilizada biomassa da Portucel (11%).

É assim evidente que não é o tipo de efluente que influencia a capacidade de adsorção das lamas mas sim o tipo de biomassa, uma vez que as percentagens de adsorção de AOX mais elevadas verificam-se sempre que é utilizada a biomassa da Soporcel.

5.2.3- Efeito do tipo de biomassa

Para avaliar o efeito do tipo de biomassa na capacidade de adsorção de AOX, foram feitos 3 ensaios utilizando apenas efluente da Soporcel e três tipos de biomassas oriundas de três locais diferentes: duas provenientes das fábricas em estudo, Portucel e Soporcel, e uma terceira biomassa com níveis de AOX bastante mais reduzidos oriunda do sistema de lamas ativadas de uma ETAR municipal (ETAR da SIMRIA).

Os resultados são apresentados na figura 12 em termos da quantidade de AOX presente na biomassa no início e no final dos ensaios.

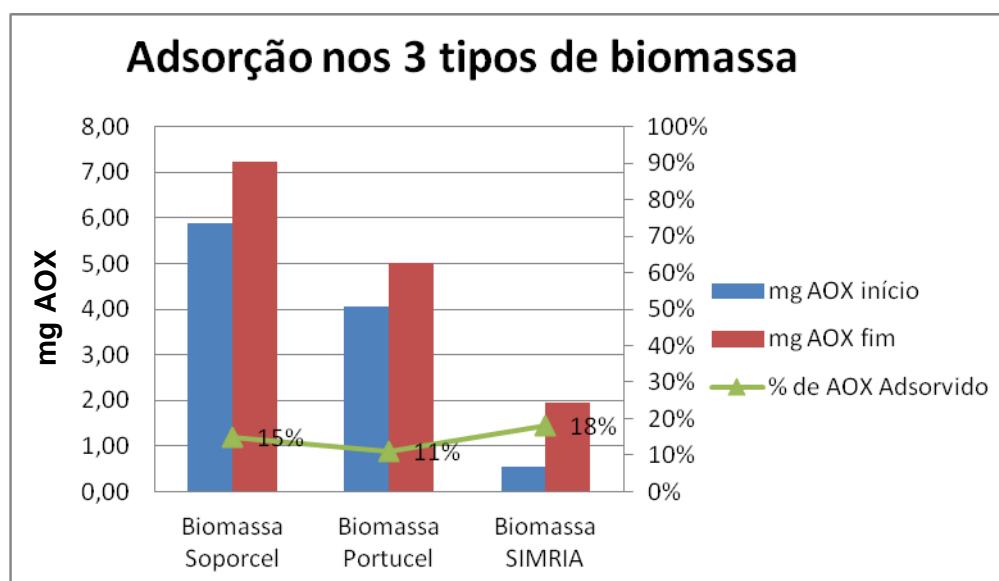


Figura 12- -Quantidades e percentagens de AOX adsorvido à biomassa da Soporcel, Portucel e SIMRIA

Verifica-se que, como era de esperar, que a biomassa da SIMRIA apresenta uma quantidade inicial de AOX bastante mais baixa que a apresentada pelas outras duas biomassas, o que conduziu a uma maior capacidade de adsorção (18%).

No entanto não é possível afirmar que quanto menor for a quantidade de AOX inicial na biomassa maior é a sua capacidade de adsorção, uma vez que a Soporcel apresenta valores iniciais mais elevados que a Portucel e no entanto a sua capacidade de adsorção é maior 15% contra 11% da Portucel, o que leva a concluir que o tipo de biomassa é importante na capacidade de adsorção.

Em conclusão, as lamas da SIMRIA têm uma capacidade de adsorção superior (18%) seguida da biomassa da Soporcel (15%) e no fim a da Portucel (11%).

5.2.4- Efeito da adição de Cal

As biomassas oriundas da Portucel e da Soporcel apresentam diferenças significativas ao nível da composição de inorgânicos, e como se viu anteriormente a biomassa oriunda da Portucel apresenta valores de carbonatos muito elevados (40%).

Como as lamas da Portucel tinham uma menor capacidade de adsorção que as lamas da Soporcel, e não se sabendo se era devido à menor quantidade de orgânicos (biomassa) ou à maior quantidade de inorgânicos (carbonatos), foi decidido realizar um ensaio onde se juntavam carbonatos às lamas da Soporcel, em quantidade idêntica à existente na lama da Portucel.

Neste sentido foram realizados dois ensaios durante 24h do qual fizeram parte dois reatores, o primeiro com efluente Soporcel – biomassa Soporcel e o segundo com efluente da Soporcel e biomassa Soporcel + Cal.

De seguida apresenta-se os resultados das amostragens líquidas (figura 13) e as percentagens de adsorção de AOX às lamas (figura 14).

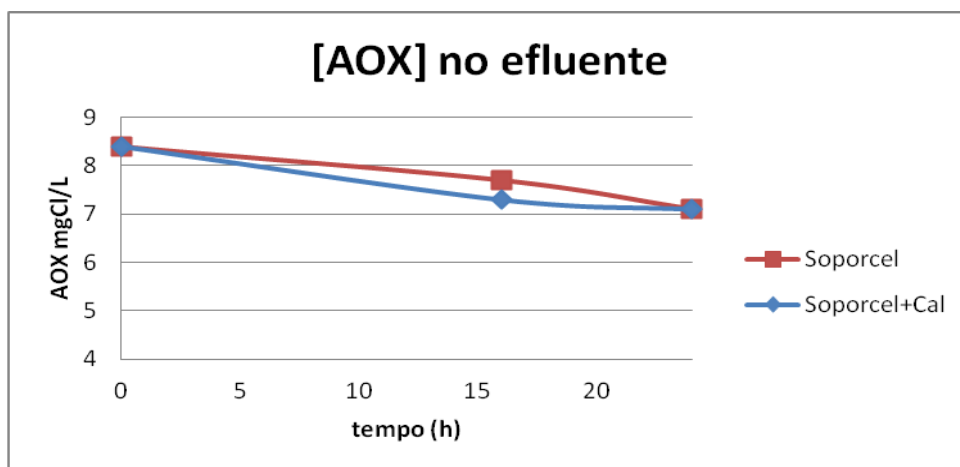


Figura 13- Evolução da concentração de AOX no líquido

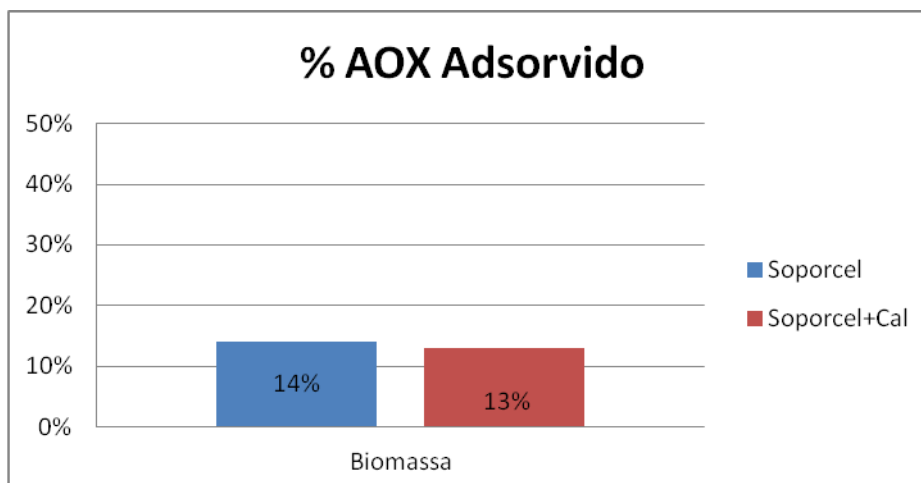


Figura 14- Percentagens de AOX adsorvido na biomassa da Soporcel e Soporcel+Cal

Fazendo a análise do gráfico da figura 14, verifica-se que ao nível da concentração no líquido, o tipo de lamas utilizado não influenciou, uma vez que ambos os reatores terminam com o mesmo valor de AOX. Na percentagem de AOX adsorvida às lamas observa-se uma diferença apenas de um ponto percentual (14%-13%). Assim, conclui-se que a adição de cal às lamas da Soporcel não altera significativamente o mecanismo de adsorção.

Neste sentido, também se conclui que as lamas da Portucel não têm uma menor capacidade de adsorção só por terem uma percentagem elevada de carbonatos, mas também provavelmente pelo tipo de cultura presente nas lamas.

5.3- Estudo da biodegradação de efluentes da indústria da pasta kraft

Ao longo do presente trabalho foi realizado um conjunto de ensaios de biodegradação aeróbia, cujo objetivo principal visava entender qual a origem das diferenças de remoção de AOX do efluente, nas ETAR's das fábricas da Portucel e da Soporcel.

Para tal, foram operados reatores descontínuos e realizadas amostragens líquidas nos reatores com a periodicidade especificada na metodologia para determinação de AOX e CQO, e retiradas amostras de biomassa antes do início do ensaio e no final do mesmo para determinação do AOX.

A nomenclatura associada a cada reator encontra-se exemplificada na tabela 7. A primeira letra que surge diz respeito à origem do efluente e a segunda à origem da biomassa.

Tabela 9- Nomenclatura dos reatores

Reator	Origem do Efluente	Origem da Biomassa
PP	Portucel	Portucel
PS	Portucel	Soporcel
SS	Soporcel	Soporcel
SP	Soporcel	Portucel
AP	Amido+Portucel	Portucel

Em todos os ensaios laboratoriais de biodegradabilidade foram utilizados os valores para os parâmetros de operação, idênticos aos verificados nas ETAR's:

- Razão F/M = 0,5 gCQO/gSSV
- SSV = 2 gSSV/L

Para avaliação do comportamento dos reatores, os resultados obtidos são analisados segundo os seguintes pontos: Efeito do tempo de duração do ensaio; Remoção de CQO e AOX; Efeito do tipo de efluente e do tipo de biomassa; Efeito da adição de Amido e Influência do peso molecular do AOX na sua remoção por biodegradação.

5.3.1- Efeito do tempo de duração do ensaio de biodegradação

A realização dos ensaios descontínuos de biodegradabilidade permitiu obter a evolução do CQO e do AOX ao longo dos 7 dias de duração de ensaio. Os resultados expostos dizem respeito a dois conjuntos de ensaios e respectivas réplicas, em que cada um tinha origem de efluente e de biomassa iguais (Portucel – Portucel, PP ou Soporcel – Soporcel, SS).

Pode ser observado no gráfico da figura 15 que no primeiro dia de ensaio o período de amostragem foi de 3 em 3 horas e no restante período, diariamente. Da análise da figura 15 pode ser observado que a maior degradação de CQO ocorreu no 1º dia (38-61% remoção para PP e 61-68% para SS). A partir do 3º dia de ensaio verificou-se ter sido atingida a fase de estabilidade de degradação do efluente. Para os ensaios com origem de efluente e biomassa na Portucel temos remoções de matéria orgânica para 3 dias de 60% e ao fim de 7 dias 61%. No caso da Soporcel os valores são mais elevados, atingindo ao fim de 3 dias uma média de 67% e ao fim de 7 dias uma média de 70%.

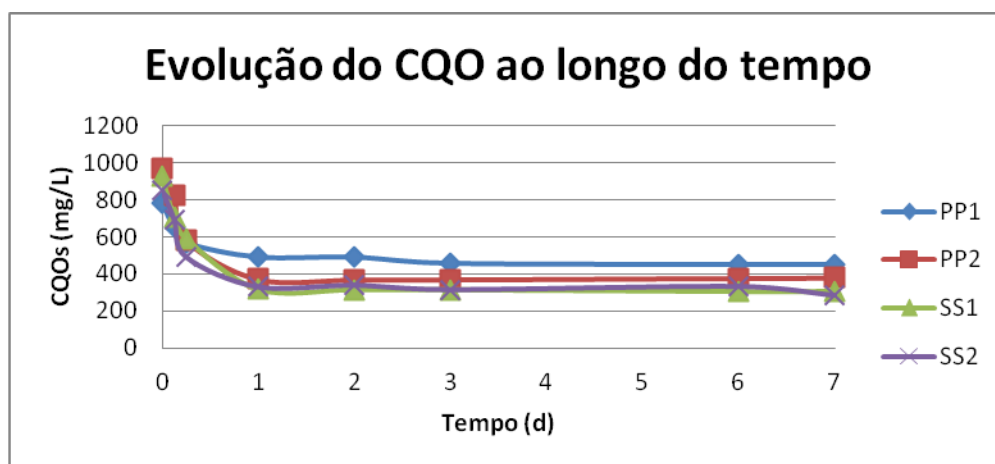


Figura 15-Evolução da concentração de CQO ao longo do tempo

Para além da evolução da concentração de CQO ao longo do tempo os ensaios laboratoriais realizados permitiram também obter resultados da evolução da concentração de AOX no líquido (Figura 16).

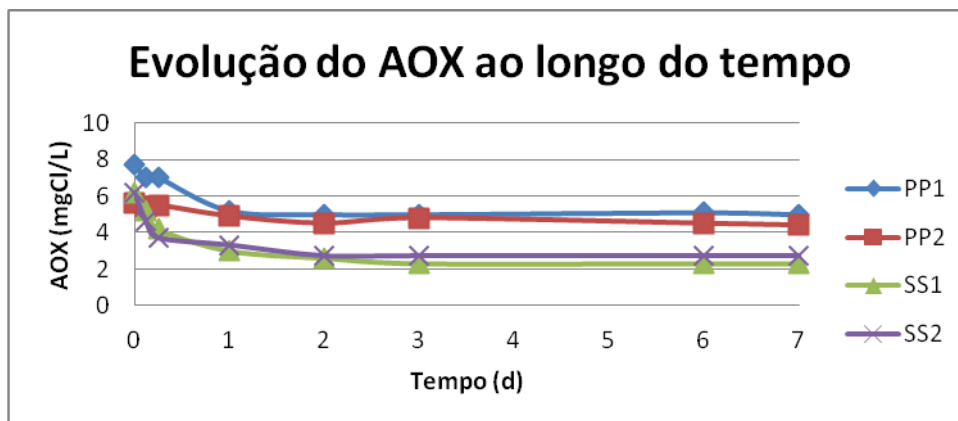


Figura 16- Evolução do AOX no líquido ao longo do tempo.

As periodicidades de amostragem são as mesmas que as realizadas para a análise do CQO. É de igual modo visível que, também para o AOX, as concentrações no líquido mantêm-se estáveis a partir do 3º dia. As remoções de AOX ao fim de 3 dias, são em média para a Portucel de 25% e 28% para 7 dias. Para a Soporcel obtiveram-se valores de remoção iguais ao fim de 3 dias e ao fim de 7 dias - 60%

Da análise dos gráficos anteriormente apresentados, foi possível registar que, a remoção da matéria orgânica e de AOX permanece inalterada a partir do 3º dia de ensaio. Neste sentido, para as condições de operações estabelecidas, 3 dias é o tempo necessário para que os micro-organismos atinjam a sua capacidade máxima de biodegradação.

Esta conclusão levou a que nos ensaios realizados posteriormente se optasse por um tempo de ensaio de apenas 3 dias. Para além disso verificou-se que a biodegradabilidade de AOX foi superior quando era utilizado efluente e biomassa da Soporcel (60%) do que quando era utilizado efluente e biomassa da Portucel (28%).

5.3.2- Remoção de CQO e AOX no líquido

Da realização de ensaios com duração de 3 dias onde se fez variar o tipo de lamas e o tipo de efluente fabril utilizados em cada reator, pretende-se verificar que tipo de relação existe entre a remoção de CQO e a remoção de AOX do efluente.

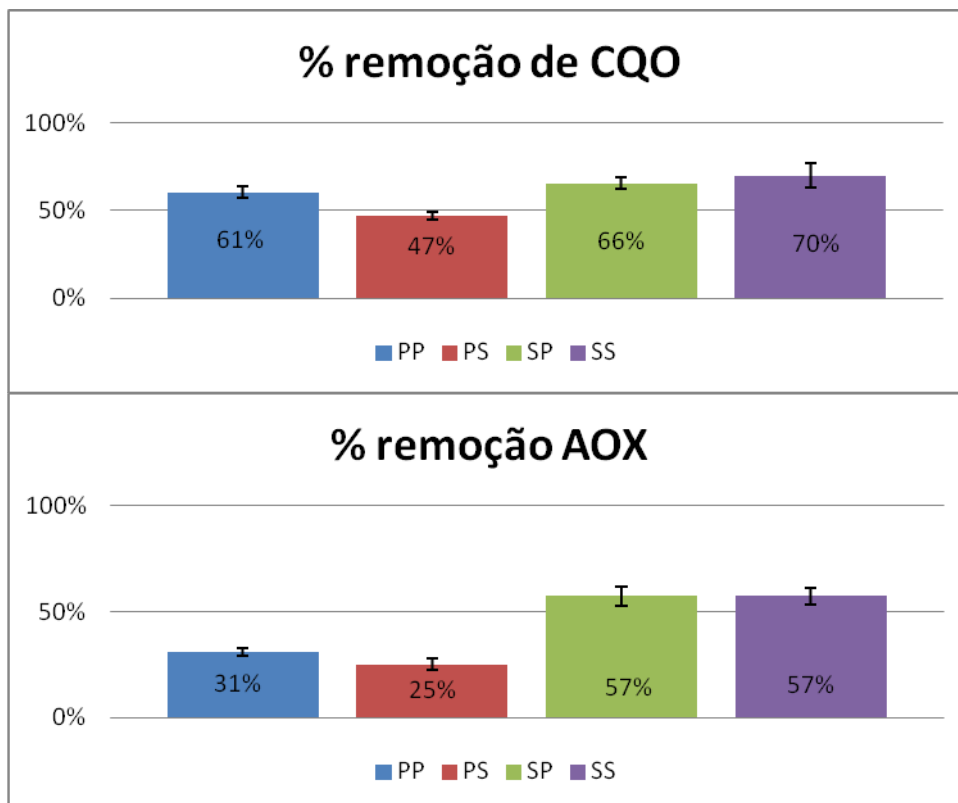


Figura 17- Valores médios das percentagens de remoção de CQO e AOX para os ensaios realizados com tempo de duração de 3 dias.

Da análise da figura 17, verifica-se que as remoções de CQO são proporcionais às remoções de AOX. Pode ainda verificar-se que as percentagens de CQO removido (47-70%) são superiores às da remoção de AOX (25-57%) em todos os ensaios realizados.

As remoções de CQO e de AOX são superiores quando é utilizado efluente da Soporcel (66-70%) e (57%) respetivamente. As remoções de AOX quando é utilizado efluente da Portucel são bastante mais reduzidas (25-31%), especialmente quando é posto em contacto com biomassa da Soporcel (25%). As remoções de CQO, quando é utilizado efluente da Portucel são bastante diferentes para os dois tipos de biomassa, sendo 61% (biomassa da Portucel) e 47% (biomassa da Soporcel), o que indica a menor biodegradabilidade do efluente da Portucel.

Constata-se ainda que as remoções de AOX no efluente se encontram diretamente relacionadas com o tipo de efluente utilizado uma vez que apresentam

maiores remoções quando é utilizado o efluente da Soporcel, independentemente da biomassa utilizada.

5.3.3- Balanço mássico de AOX

A todos os reatores realizados foi feito um balanço mássico de AOX idêntico ao da figura 18. As concentrações de AOX no líquido e na biomassa foram convertidas em massas. Assim, e de acordo com o observado na figura 18, as “entradas” do balanço mássico são o AOX presente na biomassa (3,22mg) e no efluente fabril (14,40mg). As “saídas” quantificáveis analiticamente são: a quantidade de AOX que se encontra no final do ensaio nas lamas (3,69mg), a que permanece no líquido e não foi removida (8,12mg) e a que foi retirada por amostragem (2,10mg).

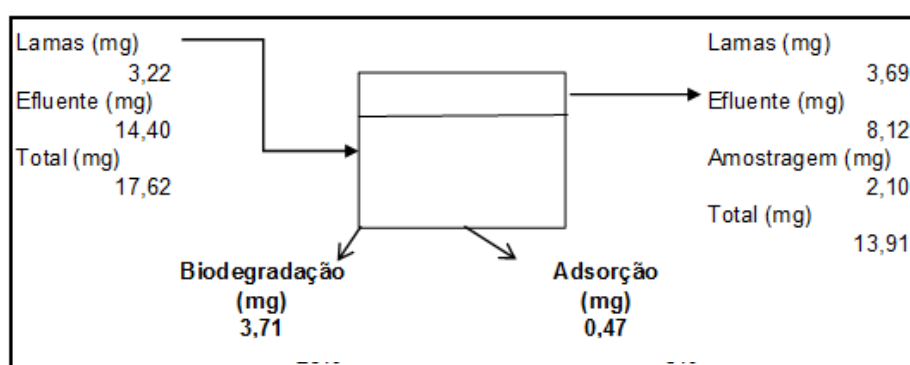


Figura 18- Balanço mássico feito a um reator PP

O cálculo da quantidade de AOX removido por adsorção é feito através da diferença entre a quantidade de AOX presente inicialmente nas lamas e no final do ensaio. O cálculo da quantidade de AOX removida por biodegradação faz-se pela diferença entre o total das entradas e o total das saídas mensuráveis.

Com o resultado dos balanços mássicos ao AOX, feitos a todos os reatores são calculadas as percentagens quer de biodegradação quer de adsorção. Os resultados estão expostos na figura 19 e refletem os valores médios obtidos nas várias réplicas de cada conjunto para um tempo de duração de 3 dias.

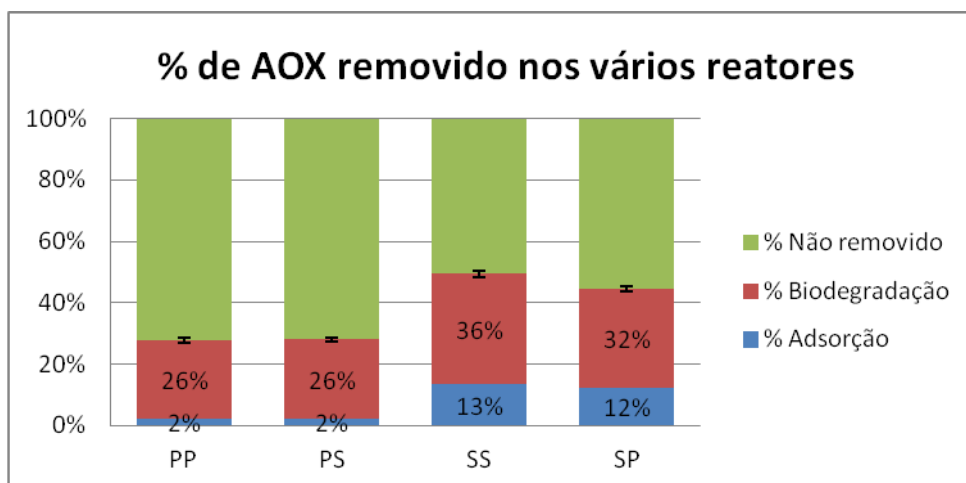


Figura 19- Percentagens médias de AOX biodegradado e adsorvido para todos os ensaios PP, PS, SS e SP realizados com a duração de 3dias.

Verifica-se que na figura 19 nos reatores em que é utilizado o efluente da Portucel (PP e PS) as remoções por biodegradação são de 26% independentemente do tipo de biomassa. As remoções por biodegradação utilizando o efluente da Soporcel (SS e SP) são mais elevadas sendo de 36% quando são utilizadas lamas da mesma fábrica (SS) e de 32% quando são usadas lamas da Portucel (SP).

No que diz respeito ao tipo de biomassa verifica-se que, quando é utilizada biomassa da Portucel, obtém-se 26% de remoção de AOX quando é utilizado efluente da própria unidade fabril (PP), e 32% quando é utilizado efluente da Soporcel (SP) o que indica que o AOX contido no efluente da Soporcel é mais facilmente biodegradado. Quando se utiliza a biomassa da Soporcel verifica-se o mesmo, com o mesmo efluente (SS) as remoções de AOX por biodegradação são de 36% e com o efluente da Portucel (PS) diminuíram para 26%.

É possível assim observar que relativamente ao tipo de biomassa utilizado, os resultados são bastante díspares quando utilizada a mesma biomassa com efluentes diferentes. Este facto indica que o comportamento dos micro-organismos é afetado pelo tipo de efluente fabril. Conclui-se que o efluente da Portucel conduz quer uma menor biodegradação, quer a uma menor adsorção independentemente da biomassa utilizada.

5.3.4- Efeito da adição de amido

Os efluentes oriundos da Portucel e da Soporcel apresentam diferenças significativas ao nível da sua composição, pois o efluente da Soporcel é proveniente de uma fábrica com produção de papel integrada pelo que possui na sua composição amido. Visto os resultados de biodegradabilidade indicarem maiores remoções de AOX (57%) quando foi utilizado o efluente que possui amido na sua composição (Soporcel), quando comparado com o efluente sem amido da Portucel (31%), realizou-se um ensaio com o objetivo de saber se de facto, a presença deste composto influenciava a remoção de AOX. Para tal, adicionou-se amido ao efluente da Portucel em quantidade idêntica à existente no efluente da Soporcel. Para além deste, realizaram-se em simultâneo mais dois ensaios utilizando o efluente da Portucel sem a adição de amido e outro utilizado efluente da Soporcel. Nos três ensaios foi utilizado o mesmo tipo de lamas (Portucel).

Os resultados obtidos foram tratados e após a realização dos respetivos balanços mássicos foram obtidas as percentagens de remoções apresentadas na figura 20.

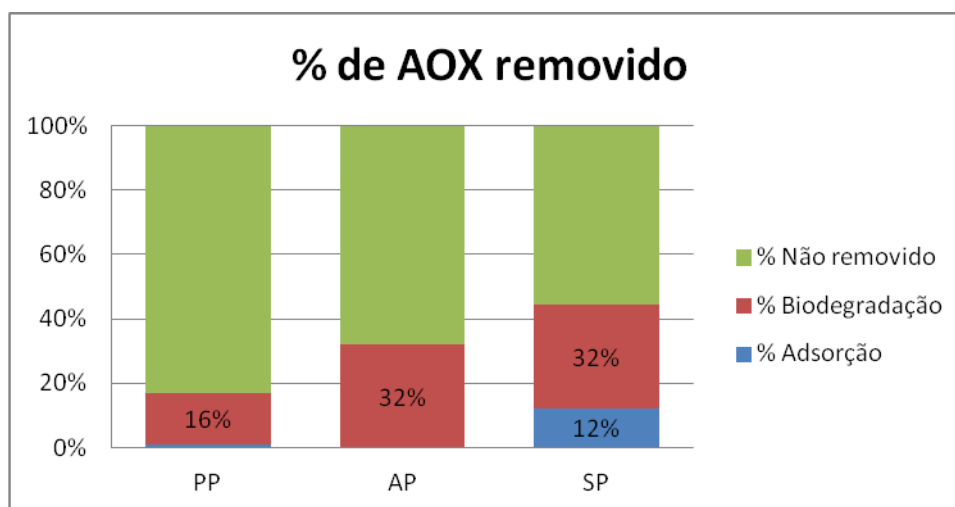


Figura 20- Percentagens de AOX biodegradado e adsorvido para os reatores AP, PP e SP.

Comparando os três ensaios com biomassa da Portucel podemos concluir que, quando utilizado o efluente da Portucel com a adição de amido (AP) verifica-se uma remoção de AOX por biodegradação de 32% que é superior ao valor obtido com apenas efluente da Portucel (16%) e igual ao valor obtido quando usado efluente da Soporcel (32%). Relativamente às percentagens de adsorção verifica-se que, quando foram utilizados os efluente da Portucel com e sem adição de amido, a biomassa da Portucel adsorveu 0-2% respetivamente. No ensaio em que foi utilizado efluente da Soporcel a mesma biomassa adsorveu 12%.

Com os resultados obtidos conclui-se que a adição de amido ao efluente da Portucel aumenta a remoção por biodegradação de AOX, em cerca de duas vezes. A biomassa da Portucel degrada cerca de 32% de AOX quando o efluente é da Soporcel ou quando se adiciona amido ao efluente da Portucel.

No que diz respeito à componente de adsorção, verifica-se que a adição de amido não melhorou esta componente de remoção de AOX.

5.3.5- Influência do peso molecular do AOX na remoção por biodegradação

Como foi definido no ponto 5.1.1 o conjunto Macrosep® utilizado na separação de compostos de AOX de alto e baixo peso molecular, foi novamente usado nos ensaios de biodegradação com o objetivo de verificar, se a remoção de AOX é influenciada pelo peso molecular de cada constituinte e se os resultados verificados no funcionamento das ETAR's das fábrica coincidem com os verificados em laboratório.

Na tabela 8 são expostas as percentagens de remoção de AOX total, do AOX de baixo/médio(BPM) e alto peso molecular (APM), obtidas no final do ensaio com duração de 7 dias. Nesta mesma tabela figuram também os resultados obtidos para os efluentes à saída das respetivas ETAR's, já expostos no capítulo 5.1.1.

Tabela 10 – Percentagens de remoção de AOX de alto e baixo peso molecular nas ETAR's e nos ensaios.

AOX				
		Total	BPM	APM
Portucel	% Remoção (ETAR)	33%	29%	36%
	% Remoção (ensaio laboratorial)	40%	41%	40%
Soporcel	% Remoção (ETAR)	72%	69%	74%
	% Remoção (ensaio laboratorial)	72%	76%	68%

Analisando os valores da tabela 8, verifica-se que nas ETAR's são os compostos de alto peso molecular onde se verifica a maior biodegradação independentemente do efluente. No laboratório são os compostos de baixo peso molecular onde se verificam as maiores remoções.

No que diz respeito à Portucel, verifica-se uma diferença significativa na remoção total de AOX, (33% na ETAR) quando comparado com os valores obtidos no laboratório (40%). As percentagens de AOX de BPM (41%) e APM (40%) demonstram que no ensaio laboratorial o peso molecular do AOX não influenciou a sua biodegradação enquanto que na ETAR houve uma grande diferença sendo superior o valor de remoção de compostos de alto peso molecular (36%).

Na Soporcel, as remoções obtidas em ambos os casos foram iguais em termos de AOX total (72%). No entanto, verificou-se uma inversão de valores no que diz respeito ao AOX

de BPM e APM, enquanto que, na ETAR foram obtidas maiores remoções para APM (74%) no ensaio laboratorial a maior percentagem diz respeito ao BPM (76%).

Esta metodologia para além de dispendiosa, apresenta ainda um grande nível de incerteza devido à porosidade da membrana do conjunto Macrosep ser acima da recomendada para a separação do AOX (3K sendo o valor recomendado 1K). Assim, se se pretender analisar a influência do peso molecular do AOX sugere-se que sejam feitas novas tentativas de encontrar a membrana com a porosidade desejada.

6 – Conclusão

Depois de feitas todas as caracterizações de efluentes e biomassas, e realizados os ensaios de adsorção e biodegradação foi possível concluir com este trabalho:

- **Caracterização dos Efluentes fabris e das Lamas biológicas**

- Relativamente à composição de efluentes e biomassa as diferenças entre as fábricas são notórias. A Portucel apresenta um efluente e uma biomassa com níveis de AOX em média mais baixos que os verificados na Soporcel. Comparando os resultados da caracterização para recolhas de efluentes realizadas verifica-se que apenas uma recolha (Portucel-junho) não é representativa do efluente fabril.

- As biomassas de ambas as fábricas apresentam características bastante distintas ao nível dos SSV. A fábrica da Portucel apresenta valores que rondam os 44-58% de SSV, valor muito baixo para biomassa oriunda de um sistema de lamas ativadas, apresentando também níveis bastante elevados de carbonatos (40%).

- Não foi possível dessorver por lavagem das lamas em nenhuma biomassa, quantidades significativas de AOX (máximo 10% na Soporcel e 18% na Portucel) o que leva a crer que a ligação destes compostos aos micro-organismos poderá não ser apenas física.

- Conclui-se com a caracterização do AOX presente no efluente em APM e BPM que as diferenças entre as duas fábricas em proporção não são significativas e como tal o peso molecular não é o fator que influencie as diferenças de remoção verificadas.

- **Ensaio de adsorção**

- Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção permitem concluir que a capacidade de adsorção das lamas da Soporcel é superior (14%) à capacidade de adsorção das lamas da Portucel (11%) relativamente a cada efluente fabril. A adição de Cal às lamas da Soporcel não altera o mecanismo de adsorção verificando-se na percentagem de AOX adsorvida às lamas uma diferença apenas de um ponto percentual (14%-13%).

- **Ensaio de Biodegradação**

- Através dos resultados de biodegradação podemos concluir que as remoções de AOX do efluente são maiores quando é utilizado efluente da Soporcel (57%) do que no efluente da Portucel (31%), o que está de acordo com os dados de monitorização efetuados em ambas as fábricas.

- Verifica-se também que a biodegradação de matéria orgânica está diretamente ligada à biodegradação de AOX pois as maiores percentagens de biodegradação de matéria orgânica também se verificam quando é utilizado o efluente da Soporcel (70%).

- Com a análise dos balanços mássicos de AOX verifica-se que quando é usado efluente da Portucel as remoções por biodegradação são de 26% independentemente do tipo de biomassa, e são mais baixas que a utilizando o efluente da Soporcel (32-36%).

- Com a adição de amido ao efluente da Portucel os resultados demonstraram um aumento da remoção de AOX para níveis idênticos aos verificados com efluente da Soporcel (32%).

Como conclusão geral, podemos afirmar que é o mecanismo de biodegradação o que mais contribui para a remoção de AOX do efluente e que as diferenças de remoção de AOX verificadas entre as fábricas da Portucel e da Soporcel se devem principalmente à presença de substrato de mais fácil degradação no efluente da fábrica da Soporcel

Sugestões para trabalho futuro:

- Realização de ensaios de adsorção utilizando concentrações de biomassa diferentes a fim de obter um elevado conjunto de dados para que seja possível traçar as isotérmicas de adsorção.
- Relativamente à biodegradação, novos ensaios testando outro tipo de substrato de fácil degradação.

7 - Bibliografia

Allen, D.G., Liu, H.W., 1998. *Pulp mill effluent remediation*. In: Meyers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. John Wiley and sons Inc., pp. 3871-3887.

Andreasen K. Agertved J, Petersen JO, Skaarup H. *Improvement of sludge settleability in activated sludge plants treating effluent from pulp and paper industries*. Water Sci Technol. 1999; 40 (11-12); 215-21.

Alves M., (1998). Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo. Tese de doutoramento em Engenharia Biológica e Química. Departamento de Engenharia Biológica – Universidade do Minho, Minho, Portugal.

Bahar K. Ince, Zeynep C. and Orhan I. *Pollution Prevention in the Pulp and Paper Industries*, Environmental Management in Practice, Elzbieta Broniewicz, 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/environmental-management-in-practice/pollution-prevention-in-the-pulp-and-paper-industries>

Bajpai, P., Bajpai, P.K., 1997. *Reduction of organochlorine compounds in bleach plant effluent*. Adv. Biochem. Technol. Biotechnol. 57, 213-259.

BREF – Pulp and Paper, 2006 Disponível em :

http://circa.europa.eu/Public/irc/env/ippc_brefs/library?l=/bref_pulp_paper/pulp_paper_ptpdf/EN_1.0_&a=d

Bryant, C.W.; Avenell, J.J.; Barkley, W. A.; Thut, R.N., *The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems*, Water Sci. Technol. Vol.26, No. 1-2, pp. 417- 425, 1992.

Bullock, C., Bicho C. e Saddler J. *The influence of the High and Low molecular weight fractions of a bleach kraft mill effluent on the microbial activity os activated sludge* V01.30, N0. 5, pp. 1095-1102, 1996.

CELPA – Associação da Indústria Papeleira, *Boletim Estatístico- Indústria Papeleira Portuguesa 2009*, Lisboa, 2009.

Clark, T., Bruce, M., Anderson, S., Slade, A., 1992. *Anaerobic treatment of bleach plant effluent: Comparison of different reactor designs*. In: APPITA Conference Proceedings. pp. 5-13

Dorica, J., Elliot, A., 1994. *Contribution of non-biological mechanisms to AOX degradation attained in anaerobic treatment of bleached kraft effluent*. In: Proceedings of 1994 Environmental Conference. Tappi Press, Atlanta, GA, USA, pp. 157-165

Gergov, M., Priha, M., Talka, E., Valtilla, O., Kanges, A., Kukkonen, K., 1988. *Chlorinated organic compounds in effluent treatment of kraft mill*. Tappi J. (12), 175-184

Hanel, K. *Biological Treatment of Sewage by the Activated Sludge Process*, Ellis Horwood Limited, N. Y., (1988).

Jornal Oficial da Comissão Europeia *Critérios ecológicos para a atribuição do rótulo ecológico comunitário aos produtos de papel tissue* (2009/568/CE)

Disponível em:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:197:0087:0095:PT:PDF>

Melo, D.; Gouveia, M.; *Pasta e Papel em Portugal – Perspetivas para o setor*, Gabinete de estudos e prospetiva económica do Ministério da Economia, Lisboa, 2001

Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, MacGraw-Hill, 4th edition, 2003.

Moiseev, A., Schroeder, H., Kotsaridou-Nagel, M., Geissen, S.U., Vogelpohl, A., 2004. *Photocatalytical polishing of paper-mill effluents*. Water Sci. Technol. 49 (4), 325-330.

Nancy, S.J, Norman, J. C.,Vandenbush, M.B., 1996. *Removing colour and chlorinated organics from pulp mill bleach plant effluent by use of Flyash*. Resour. Conserv. Recycl.10 (4), 279-299,

Narbaitz RM, Droste RL, Fernandes L, Kenedy KJ, Ball D. 1997. *PACTTM Process for treatment of kraft mill effluent*. *Water. Sci Technol*. 35 (2-3); 277-82.

Pessoa, J. 2007. *Implementação da tecnologia anaeróbia para a remoção de AOX da corrente de branqueamento de pastas*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em 2º Ciclo de Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.

Pokhrel, D.; Viraraghavan, T., 2004. *Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review*, *Science of the Total Environment* Vol. 333, pp. 37- 58.

Porpino K., 2009. *Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo ucidus cordatus*, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Radhika, M., Palanivelu, K. *Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis*. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 116-124. 2006.

Ribeiro D., Martins G., Rodrigues A., Cunha J., Brito A., Nogueira R, *Reutilização de águas residuais: Modelação da adsorção de nutrientes no solo*, 8º Congresso da Água - Associação Portuguesa dos Recursos Hídrico,. 2006. Disponível em:
http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5191/1/APRH_168_Ribeiro%5B1%5D.pdf

Savant, D.V.; Abdul-Rahman, R.; Ranade, D.R., *Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater*, *Bioresource Technology* Vol. 97, pp. 1092-1104, 2006.

Schnell A, Stell P, Meleer H. Hodson PV, Carey JH. *Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents: I. Removal of chlorinated organic compounds and toxicity*. *Water Res.* 2000a;34 (2); 493-500

Seiss, M., gahr, A., Neissner, R., 2001. *Improved AOX degradation in UV oxidative wastewater treatment by dialysis with nano-filtration membrane*. Water Res. 35 (13), 3242-3248.

Shawwa, A.R., Smith, D.W., Sego, D.C., 2001 *Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke*. Water Res. 35 (3), 745-749.

Stuthridge TR, Mcfarlane PN. 1994; *Adsorbable organic halide removal mechanisms in a pulp and paper mill aerated lagoon treatment system*. Water Sci Technol. 29 (5-6): 195 - 208.

Thompson, G.; Swain, J.; Kay, M.; Forster, C.F., 2001. *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review*, Bioresource Technology Vol. 77, pp. 275-286,.

Tezel, U., Guven, E., Erguder, T.H., Demirer, G.N., 2001. *Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA pulp and paper industry effluent*. Waste Manage. 21, 717-72.

Torrades, F., Peral, J., Perez, M., Domenech, X., Garcia Hortal, J.A., Riva, M.C., 2001. *Removal of organic contaminants in bleached kraft effluents using heterogenous photocatalysis and ozone*. Tappi J.84 (6), 63-64.

Yan, G., and Allen, D.G. (1994). Biosorption of high molecular weight organochlorines in pulp mill effluent. Water Res., 28(9), 1933–1941.

Yao, W.X., Kennedy, K.J., Tam, C.M., Hazlett, J.D., 1994. *Pretreatment of kraft pulp bleach plant effluent by selected ultrafiltration membranes*. Canad. J. Chem. Eng.72 (6), 991-999.

Wilson, D.G., Holloran, M.F., 1992. *Decrease of AOX with various external effluent treatments*. Pulp pap. Canad. 93, T372-378.

Zamora PP, Esposito E, Pelegrinni R, Groto R, Duran N. 1998. *Effluent treatment of pulp and paper, and textile industries using immobilised horseradish peroxidase*. Envirom Technol; 19:55-63